



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

UC-NRLF



8 3 482 229



**THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA**

**BIOCHEM.
HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION
PRESENTED BY HIS WIFE**

III * a 146



Vorhering will
Vom Verfasser überreicht.

C

THEODOR CURTIUS:

EINWIRKUNG VON BASEN

AUF

DIAZOESSIGESTER.



Inhalts-Verzeichnis.

1. Theodor Curtius und August Darapsky:
Ueber Diazoacetyl-amino-essigsäureäthylester.
2. Theodor Curtius und James Thompson:
Ueber Diazoacetyl-glycyl-aminoessigsäureäthylester.
3. Theodor Curtius und James Thompson:
Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester
und Diazoacetyl-glycylglycinester.
4. Theodor Curtius und James Thompson:
Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester.
(Ueber Isodiazoacetyl-amidoessigsäure).
5. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid.
6. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Nachtrag zu unserer Abhandlung: Untersuchungen über
das Pseudodiazoacetamid.
7. Theodor Curtius und James Thompson:
Bildung des 5-Triazolons und von 5-Triazolonderivaten
aus Diazofettsäuren.
8. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Ueber das 1. 2. 4. 5-Tetrazin.
9. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Ueber die sogenannte Tris-Bisdiazomethan-tetracarbon-
säure und das zugehörige Bisdiazomethan.
10. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Ueber die Hydrolyse der 1. 2. 4. 5-Tetrazin-3. 6-dicarbon-
säure.
11. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Ueber 1-N-Amido-3. 4-triazol-2. 5-dicarbonensäure.
12. Theodor Curtius und Ernst Welde:
Ueber das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids
(5-Triazol-1-acetamids).
13. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Berichtigung zu den Abhandlungen von Carl Bülow:
Beiträge zur Kenntnis des sogenannten „Dihydrötetrazins“
und der Zersetzungsprodukte der 1. 3-Ketocarbonsäure-
ester-[acylhydrazone].

BIOCHEM.

GIFT

QP509

C8

v.2

Biochem. Lib.

— III —

14. Theodor Curtius, August Darapsky und August Bockmühl:
Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester.
15. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Ueber Nitroso-diglykolamidsäure-ester und Nitroso-diglykolamidsäure-hydrazid.
16. Theodor Curtius und Eugen Rimele:
Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazoessigester.
17. Ernst Müller:
Ueber Pseudodiazoessigsäure.
18. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Ueber den sogenannten Isodiazoessigester.
19. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Ueber die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluss von Alkalien. (Zusammenfassende Abhandlung).
20. Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Weitere Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid (C,N-Dihydro-1. 2. 4. 5-tetrazin-3. 6-dicarbonensäureamid).
21. Ernst Müller:
Ueber Alkylamide der C,N-Dihydro-1. 2. 4. 5-tetrazin-3. 6-dicarbonensäure und N_{1,2}-Dihydro-1. 2. 4. 5-tetrazin-3. 6-dicarbonensäure.
22. Theodor Curtius und Ernst Welde:
Ueber 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid.
23. Theodor Curtius und Ernst Welde:
Ueber Diazoacetyl-glycin-hydrazid und 5-Oxy-1. 2. 3-triazol-1-acet-hydrazid.
24. August Darapsky:
Ueber den sogenannten unsymmetrischen Azinbernsteinsäureester.
25. August Darapsky:
Ueber den sogenannten symmetrischen Azinbernsteinsäureester.
26. Theodor Curtius und August Bockmühl:
Zur Kenntnis des 5-Oxy-1. 2. 3-triazols.
27. Theodor Curtius und Thomas Callan:
Ueber Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.
28. Theodor Curtius und Thomas Callan:
Die Umwandlung von Diazohydraziden in Monohalogenhydrazide und Azide.

Vorwort.

Die in dem vorliegenden Bande zusammengefassten Untersuchungen, welche in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht wurden, erstrecken sich über einen Zeitraum von $4\frac{1}{2}$ Jahren. Unter denselben bilden die 11 Abhandlungen von Theodor Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, Nr. 5, 6, 8—11, 13, 15, 18—20, und die beiden Abhandlungen von Ernst Müller, Nr. 17 und 21, nebst einer Abhandlung von Theodor Curtius, August Darapsky und August Bockmühl, Nr. 14, ein zusammenhängendes Ganzes. Sie behandeln die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluss von Alkalien und bringen die Aufklärung der alten Untersuchungen von mir über die sogenannte Triazoessigsäure und Pseudodiazoessigsäure. Hierbei stellte sich heraus, dass die Resultate der Arbeiten von Hantzsch und seinen Mitarbeitern über diese Verbindungen bis auf wenige Punkte unhaltbar und in der Literatur durch unsere neuen Angaben zu ersetzen sind. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich kurz zusammengefasst in der 19. Abhandlung. Noch nicht berücksichtigt sind in letzterer die Beobachtungen über die Alkylierung des Pseudodiazoacetamids, Nr. 20, ferner die Arbeiten von Ernst Müller über die Alkylamide der Bis- und Pseudodiazoessigsäure, Nr. 21, und die von mir mit Eugen Rimele über die Hydrazide und die Salze der Bisdiazoessigsäure, Nr. 16.

Noch nicht endgültig geklärt durch die Untersuchungen in dieser Gruppe ist das Verhalten des Diazoessigesters gegen Alkali-Alkoholat, Nr. 18. Festgestellt ist nur, dass bei dieser Reaktion kein Isodiazoessigester entsteht, wie Hantzsch angenommen hatte. Dieser Ester ist bis jetzt ebenso unbekannt wie die wirkliche Bisazoessigsäure.

Die Abhandlungen Nr. 1 und 2 von mir mit August Darapsky und James Thompson bringen die ersten Beobachtungen über die Diazotierung der Polyglycylester, zu denen dann in den Abhandlungen von mir mit James Thompson, Ernst Welde und Thomas Callan, Nr. 3, 4, 7, 12, 22, 23 und 27, die Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak und Hydrazin auf diese „Homologen“ des Diazoessigesters hinzutreten. Diese letzteren Arbeiten führten zu der interessanten Umwandlung von Diazosäure-amiden und -hydraziden in Derivate des Oxytriazols oder Triazolons, die anfangs für Isodiazoverbindungen gehalten wurden, Nr. 4. Das Oxytriazol selbst wurde analog durch Umlagerung von Diazoacetamid mit Alkalien entdeckt (vergl. auch Nr. 19).

Besonders bemerkenswert sind weiter die beiden zusammengehörenden Abhandlungen von August Darapsky, Nr. 24 und 25, über die früher von mir beschriebenen beiden sogenannten Azinbernsteinsäureester. In denselben findet auch dieses alte Kapitel seine Erledigung, indem sowohl die aus Diazobernsteinsäureester wie die aus Diazoessigester entstehende Azinverbindung als Derivate des Pyrazolins erkannt wurden.

Die letzte Abhandlung des Buches von mir mit Thomas Callan, Nr. 28, bringt die Umwandlung der Diazohydrazide in Monohalogen-hydrazide und -azide der Fettsäuren, welche auf dem gewöhnlichen Wege nicht erhalten werden können.

Fast alle in diesem Buche beschriebenen Untersuchungen boten erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, die namentlich in den Arbeiten mit Darapsky und Müller sich zu ganz aussergewöhnlichen steigerten. Nur der hervorragenden Experimentierkunst und scharfsinnigen Beobachtung beider verehrten Mitarbeiter verdanke ich die Durchführung dieses interessanten Kapitels aus der Chemie der cyclischen Stickstoffverbindungen.

Heidelberg, im Januar 1911.

Theodor Curtius.

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

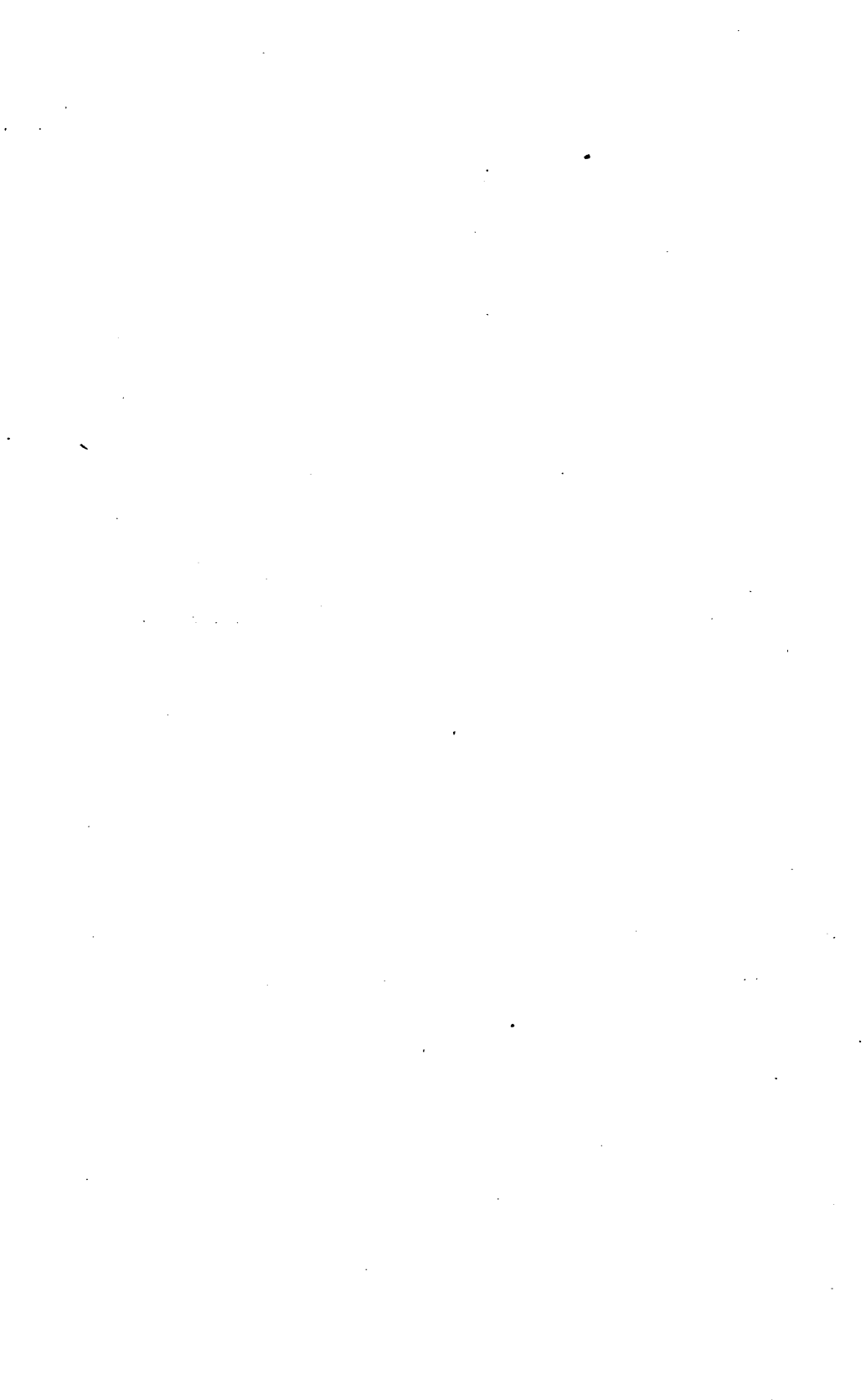
JAHRGANG XXXIX. HEFT 6.

1.

~~206. Theodor Curtius:
Einwirkung von salpetriger Säure auf Polymalester.
I. Abhandlung.~~

Theodor Curtius und August Darapsky: Ueber Diazo-
acetylamino-essigsäureäthylester.

BERLIN 1906.



206. Theodor Curtius:

Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester.

I. Abhandlung.

Theodor Curtius und August Darapsky: Ueber Diazoacetylamino-essigsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. März 1906)

Durch die freiwillige Zusammenlagerung von 4 Mol. Glycinester zum Triglycylglycinester,



der sogenannten »Biuretbase«¹⁾, entsteht ein Aminosäureester, in welchem alle Bedingungen²⁾ vorliegen, um wie Glykocollester in ganz normaler Weise in einen Diazoester überzugehen. Dieselbe Möglich-

¹⁾ Th. Curtius, diese Berichte 16, 755 [1883]; 37, 1284 ff. [1904].

²⁾ Th. Curtius und E. Müller: Neue Untersuchungen über Diazofettsäureester, diese Berichte 37, 1264 [1904].

keit war durch die Entdeckung des Glycylglycinesters, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und des Diglycylglycinesters, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, durch E. Fischer¹⁾ geboten: auch diese beiden Ester mussten mit salpetriger Säure beständige Diazoester liefern.

Der Eine von uns²⁾ hat im Verein mit O. Gumlich beschrieben, wie dieser Versuch bei dem Tetrapeptid, der sogenannten »Biuretbase«, gelang, und zugleich auf die Wichtigkeit hingewiesen, welche diese Diazo Verbindung für den Beweis des Vorhandenseins einer vierfachen Glycinkette besitzt. Bei der Analyse der nicht diazotirten Polyglycinester zeigen sich nämlich nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe, namentlich im Stickstoffgehalt, welche nicht zu sicheren Schlüssen auf die Länge der Kette berechtigen. Analysirt man dagegen die Diazoester, so kann man einmal durch directe Verbrennung den Gesamtstickstoff, andererseits aber durch Kochen des Diazoesters mit Säuren den Diazostickstoff allein volumetrisch bestimmen. Vergleicht man die beiden gefundenen Mengen Stickstoff, so ergibt sich daraus ein sicherer Schluss auf die Länge der Glycylkette des Polypeptids. Diese Sicherheit wird noch weiter verstärkt, wenn wir die Diazo Gruppe durch zwei Atome Jod, durch 1 Mol. Salzsäure oder 1 Mol. Wasser ersetzen: die so erhaltenen Dijod-, Monochlor- und Oxy-Acylglycinester müssen dann bei der Analyse das anfänglich bei der Diazo Verbindung erhaltene Resultat in sehr charakteristischer Weise bestätigen.

Wir haben die Einwirkung von salpetriger Säure auf den E. Fischerschen Glycylglycinester untersucht und den herrlich krystallisirenden Diazoacetylamoessigsäureäthylester gewinnen können: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{N}_2\text{:CHCO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Dieser Diazoacetylamoessigester zeigt alle Reactionen des Diazoessigesters in Bezug auf die Ersatzfähigkeit der Azogruppe N:N. in der elegantesten Weise und führt in allen Fällen zu schön krystallisirenden Acylglycinestern.

Diazoacetylamo-essigsäureäthylester,
 $\text{N}_2\text{:CHCO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Versetzt man eine concentrirte, wässrige Lösung von reinem, salzsaurem Glycylglycinester³⁾ mit concentrirter Natriumnitritlösung unter Eiskühlung, so tritt auch nach längerem Stehen keine Reaction ein. Auf Zusatz von wenig Eisessig oder verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 34, 2872 [1901]; 36, 2984 [1903].

²⁾ Th. Curtius, diese Berichte 37, 1295 [1904].

³⁾ E. Fischer und E. Fourneau, diese Berichte 34, 2872 [1901].

aber färbt sich die Mischung sofort gelb unter Bildung von Diazoacetylaminooessigsäureäthylester. Letzteren kann man mit Aether oder Chloroform ausschütteln und aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten im Vacuum, aus der Chloroformlösung durch Fällen mit Ligroin in festem Zustand gewinnen. Am einfachsten und besten ist folgendes Verfahren:

9.8 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) salzsaurer Glycylglycinester werden in 40 ccm Natriumacetatlösung (2 Mol. im Liter) gelöst und unter guter Eiskühlung zunächst mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser vermischt und darauf 2 ccm Eisessig hinzugefügt. Man lässt die sich sofort gelb färbende Mischung ruhig, ohne umzuschütteln, 5 Stdn. in Eiswasser stehen. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem voluminösen Brei gelber Krystalle. Dieser wird abgesaugt, mit kleinen Mengen Eiswasser, verdünnter Sodalösung und schliesslich wieder mit Eiswasser gut ausgewaschen und im Vacuum-exsiccator getrocknet. Ausbeute: 4.5–4.9 g, entsprechend 52–57 pCt.

Diazoacetylaminooessigsäureäthylester ist in kaltem Wasser mässig, in warmem dagegen sehr leicht löslich; bei längerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Gasentwicklung und Entfärbung. In Benzol ist die Substanz in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, noch leichter in warmem Alkohol und spielend bereits in der Kälte in Chloroform, in Ligroin dagegen auch in der Wärme äusserst schwer löslich. Aether löst ziemlich schwer.

Durch Umkrystallisiren aus der 3-fachen Menge siedenden Alkohols erhält man schöne, glänzende Blätter von gelber Farbe. Schmp. 107° .

0.2640 g Stbst.: 0.4096 g CO_2 , 0.1319 g H_2O . – 0.2689 g Stbst.: 0.4133 g CO_2 , 0.1262 g H_2O . — 0.2261 g Stbst.: 48.7 ccm N (19° , 746 mm) (nach Dumas). — 0.2447 g Stbst.: 52.8 ccm N (18° , 748 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 42.11, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 42.31, 41.93, » 5.55, 5.22, » 24.29, 24.52.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0.1833 g Stbst.: 26.5 ccm N (22° , 743 mm). — 0.1805 g Stbst.: 26.0 ccm N (21° , 746 mm). — 0.1642 g Stbst.: 24.0 ccm N (21° , 736 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.00, 16.08, 16.18.

Reduction von Diazoacetyl-glycinäthylester.

Eine Lösung von 20 g Eisenvitriol in 50 ccm Wasser wurde mit 20 g Natronlauge (33 pCt.) versetzt und die alkalisch reagirende Mischung mit einer Lösung von 1.7 g Diazoacetyl-glycinester in 50 ccm Wasser während einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der Eisenniederschlag wurde sodann abfiltrirt und zweimal mit warmem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter Schwefel-

säure angesäuert und das gebildete Hydrazin mit Benzaldehyd in Form von Benzaldazin der sauren Lösung entzogen. Erhalten wurden so 0.9 g Benzaldazin, entsprechend einer Ausbeute von 43 pCt.

Das Filtrat vom Benzaldazin wurde zur Entfernung überschüssigen Benzaldehyds ausgeäthert, mit Natriumacetat und essigsäurem Phenylhydrazin versetzt und gelinde erwärmt. Hierbei fiel aber kein Hydrazon aus, wie man hätte erwarten dürfen, da bei der Reduction von Diazoessigester nach dem analogen Verfahren¹⁾ bekanntlich Glyoxylsäure sich neben Hydrazin bildet.

Dijodacetyl-amino-essigsäureäthylester,
 $J_2CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

1.7 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Diazoacetyl-glycinester wurden mit 100 ccm absolutem Aether übergossen und allmählich 2.5 g Jod eingetragen. Dieses wird anfangs rasch verbraucht unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Die durch überschüssiges Jod braunroth gefärbte ätherische Lösung wurde an der Luft verdunsten gelassen, der krystallinische Rückstand bis zur Entfärbung mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus wenig warmem Alkohol (15 ccm) umkrystallisirt. Die so erhaltenen, farblosen, körnigen, zu Drusen vereinigten Krystalle schmolzen bei 127—128° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Ausbeute: 2.6 g, entsprechend 65 pCt.

0.3270 g Sbst.: 10.8 com N (20°, 744 mm). — 0.2787 g Sbst.: 0.3250 g AgJ (nach Kekulé mit Natriumamalgam).

$C_8H_9O_3NJ_2$. Ber. N 3.53, J 63.98.

Gef. » 3.70, » 64.17.

Dijodacetylaminocessigsäureäthylester ist schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroin, leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform.

Oxyacetyl-glycinäthylester, $CH_2(OH)CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

1.7 g Diazoacetyl-glycinester wurden mit 10 ccm Wasser etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich dabei röthlich und nahm einen eigenthümlichen, zwiebelartigen Geruch an. Beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein dicker Syrup, der nach mehrtägigem Stehen zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse erstarrte. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus wenig warmem Benzol umkrystallisirt und so in derben, farblosen Prismen gewonnen, die bei 68.5° schmolzen.

¹⁾ R. Jay und Th. Curtius, diese Berichte 27, 775 [1894].

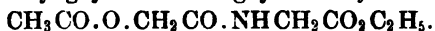
0.2635 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.1590 g H₂O. — 0.2312 g Sbst.: 18.7 ccm N (18°, 739 mm).

C₆H₁₁O₄N. Ber. C 44.72, H 6.83, N 8.70.

Gef. » 44.63, » 6.71, » 9.08.

Oxyacetyl-glycinäthylester ist spielend löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform bereits in der Kälte; von warmem Benzol wird die Verbindung sehr leicht aufgenommen und scheidet sich daraus beim Abkühlen zunächst als Oel ab. In Aether und Ligroin ist die Substanz äusserst schwer löslich.

Acetyl-glykolsäure-glycinäthylester,



17 g Diazoacetyl-glycinester wurden unter Kühlung mit Eis mit 0.8 g Eisessig übergossen, wobei die Substanz unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Lösung ging. Die beim Verdampfen im Vacuum hinterbleibende, bräunliche, strahlig-krystallinische Masse wurde mit kaltem Aether gewaschen und dann in wenig warmem Benzol gelöst. Beim Abkühlen schieden sich farblose, silberglänzende Blättchen ab. Die Substanz wird von Wasser, Alkohol und Chloroform spielend aufgenommen, in Aether und kaltem Benzol ist sie mässig, in Ligroin auch in der Hitze schwer löslich. Schmp. 88—89°.

0.2525 g Sbst.: 0.4377 g CO₂, 0.1420 g H₂O. — 0.1963 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 739 mm).

C₈H₁₃O₆N. Ber. C 47.29, H 6.40, N 6.90.

Gef. » 47.28, » 6.25, » 7.14.

Benzoyl-glykolsäure-glycinäthylester,



Eine Lösung von 1.7 g Diazoacetyl-glycinester in 20 ccm Benzol wurde mit 1.2 g Benzoëssäure versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Beim Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein dicker, brauner Syrup, der beim Abkühlen zu einer grauweissen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde zur Entfernung überschüssiger Benzoëssäure mit verdünnter Sodalösung verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und der Rückstand aus der 150-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt. Die so erhaltenen, feinen, äusserst leichten Nadeln schmolzen bei 94.5°; ihre Menge betrug 1.8 g, entsprechend einer Ausbeute von 68 pCt.

0.2903 g Sbst.: 0.6240 g CO₂, 0.1486 g H₂O. — 0.2632 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₃H₁₅O₆N. Ber. C 58.87, H 5.66, N 5.28.

Gef. » 58.62, » 5.69, » 5.58.

Benzoylglykolsäureglycinäthylester ist spielend löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Wasser und Ligroin nehmen die Verbindung in der Wärme schwer, in der Kälte fast garnicht auf.

Hippurylglykolsäure-glycinäthylester,
 $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Wurde in gleicher Weise, wie der eben beschriebene Benzoylglykolsäureglycinester, durch Kochen von Diazoacetyl-glycinester und Hippursäure in Benzollösung gewonnen. Auch hier hinterblieb beim Abdestilliren des Benzols ein im Vacuum allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Zur Reinigung wurde das Rohproduct zunächst mit verdünnter Sodalösung gewaschen und darauf aus Wasser, in welchem die Substanz auch in der Wärme schwer löslich ist, umkrystallisirt. Haarfeine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 88° . Spielend löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin; von siedendem Wasser sind etwa 10 Theile zur Lösung erforderlich.

0.1304 g Sbst.: 9.8 ccm N (17° , 754 mm).

$C_{15}H_{18}O_6N_2$. Ber. N 8.70. Gef. N 8.65.

Chloracetyl-glycinäthylester, $CH_2ClCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

In eine Suspension von 1.7 g Diazoacetyl-glycinester in 100 ccm absolutem Aether wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde dabei entfärbt, der Diazoester ging allmählich unter Stickstoffentwicklung in Lösung, dann schieden sich geringe Mengen einer weissen, krystallinischen Substanz ab. Die ätherische, salzsaure Lösung hinterliess beim Verdunsten im Vacuum harte, zu Warzen vereinigte Krystalle der gleichen Verbindung. Zur Analyse wurde das Rohproduct aus siedendem Ligroin (300 ccm) umkrystallisirt und so in Form leichter, feiner, stark glänzender, farbloser Nadeln gewonnen, die bei $62-63^{\circ}$ schmolzen.

0.2132 g Sbst.: 15 ccm N (20° , 758 mm). — 0.1421 g Sbst.: 0.1129 g AgCl (nach Kekulé mit Natriumamalgam).

$C_6H_{10}O_3NCl$. Ber. N 7.80, Cl 19.78.

Gef. \rightarrow 8.03, \rightarrow 19.66.

Die Verbindung ist identisch mit dem inzwischen auf anderem Wege von O. Diels und H. Heintzel¹⁾ durch Einwirkung von Chloroessigester auf Glykocoll ester unter Alkoholabspaltung gewonnenen Chloracetyl-glycinäthylester.

¹⁾ Diese Berichte 38, 304 [1905].

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXIX. HEFT 6.

2.

207. ~~Theodor Curtius.~~

~~Die Wirkung von salpetriger Säure auf Polyglykinstoffe.~~

~~II. Abhandlung.~~

Theodor Curtius und James Thompson:
Ueber Diazoacetylglycyl-aminoessigsäureäthylester.

BERLIN 1906.



207. Theodor Curtius:

Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester.

II. Abhandlung.

Theodor Curtius und James Thompson:

Ueber Diazoacetyl-glycyl-aminoessigsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Diglycylglycinesterchlorhydrat,

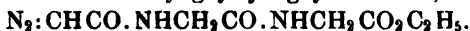


wurde nach dem Verfahren von Emil Fischer¹⁾ bereitet. Feine, seidenglänzende Nadeln.

0.2498 g Sbst.: 0.1406 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{.HCl}$. Ber. Cl 13.97. Gef. Cl 13.92.

Diazoacetyl-glycyl-glycinester,



20 g Diglycylglycinesterchlorhydrat, durch 8-tägiges Stehen über Aetzkali von überschüssiger Salzsäure vollständig befreit, werden in 100 ccm einer 2-fach normalen Natriumacetatlösung eingetragen und unter Eiskühlung zuerst eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser, dann 5 ccm Eisessig zugefügt. Nach etwa einer halben Stunde trübt sich die eiskalte Flüssigkeit, und allmählich fällt die Diazoverbindung als hellgelber, voluminöser Niederschlag aus. Nach 5-stündigem Stehen in Eiswasser wird die Substanz abgesaugt, je 2-mal mit kleinen Mengen eiskalten Wassers und verdünnter Sodalösung, schliesslich nochmals mit Eiswasser sorgfältigst ausgewaschen und über Aetzkali im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 12 g entsprechend 76 pCt der Theorie. Das Rohproduct wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt; erhalten 10.5 g.

0.1704 g Sbst.: 0.2608 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.1890 g Sbst.: 39.2 ccm (8° , 754 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 42.06, H 5.31, N 24.60.

Gef. » 41.74, » 5.55, » 24.56.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0.1108 g Sbst.: 12 ccm N (18° , 755 mm). — 0.1242 g Sbst.: 13 ccm N (18° , 755 mm). — 0.1292 g Sbst.: 13.6 ccm N (15° , 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 12.30. Gef. N 12.42, 12.01, 12.17.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2984 [1903].

Diazoacetylglycylglycinäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen, welche aus Häufchen radial angeordneter, kleiner Prismen bestehen. Dieselben schmelzen bei 159—160° unter Aufschäumen. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich. Entfärbt Jodlösung unter Stickstoffentwicklung und wird durch verdünnte Mineralsäuren leicht unter Stickstoffentwicklung angegriffen.

Wir kennen nunmehr die 4 Diazoverbindungen vom Glycinester bis zur Biuretbase:

Diazoessigäthylester (Azomethancarbonsäureester), $N_2: CHCO_2C_2H_5$, gelbes Oel. Schmp. — 24°.

Diazoacetylaminoessigsäureäthylester, $N_2: CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, grosse, gelbe Blätter. Schmp. 107°.

Diazoacetylglycylglycinäthylester,
 $N_2: CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$,
 glänzende, gelbe, kleine Prismen. Schmp. 160°.

Diazoacetylbiglycylglycinäthylester,
 $N_2: CHCO.[NHCH_2CO_2].NHCH_2CO_2C_2H_5$,
 anisotrope, wenig regelmässige, hell citronengelbe Täfelchen. Schmelzpunkt 159°.

Dijodacetylglycylglycinäthylester,
 $J_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Die fein gepulverte Diazoverbindung wird in absolutem Alkohol suspendirt und zerriebenes, reines Jod in kleinen Mengen nach und nach eingetragen. Unter lebhafter Gasentwicklung und Entfärbung geht alles in Lösung. Nachdem ungefähr die Hälfte der Theorie an Jod zugegeben ist, wird die Stickstoffentwicklung träge: eine flockige Krystallmasse scheidet sich aus. Dieselbe wird abfiltrirt, mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen und im Vacuum über Aetzkali getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 50 pCt. der Theorie und wird merkwürdiger Weise auch nicht besser, wenn man die volle Jodmenge (2 J auf 2 N) anwendet. Die Substanz wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1442 g Sbst.: 3.3 ccm N (13°, 762 mm). — 0.1140 g Sbst.: 0.1158 g AgJ (nach Carius).

$C_8H_{12}O_4N_2J_2$. Ber. N 6.19, J 55.90.

Gef. » 6.82, » 55.88.

Dijodacetylglycylglycinäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol — in kaltem ist er ziemlich schwer, in Aether sehr wenig löslich — in gelblichen, seidenglänzenden Nadelchen, welche bei 169° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Chloracetyl-glycyl-glycinäthylester,
 $\text{CH}_2\text{ClCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁾.

2 g Diazoester wurden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendirt und mit ca. 6 g alkoholischer Salzsäure (enthaltend 1.6 g) HCl versetzt. Die gelbe Diazoverbindung wandelte sich unter lebhafter Gasentwicklung in den farblosen Monochloresther um, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, durch Trocknen über Aetzkali von Salzsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.1838 g Sbst.: 18.4 ccm N (16°, 764 mm). — 0.1515 g Sbst.: 0.0899 g AgCl. (nach Carius).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 11.87, Cl 14.98.
 Gef. » 11.73, » 14.67.

Chloracetyl-glycyl-glycinäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, farblosen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 151°. In Aceton und Chloroform löslich, in Aether sehr schwer löslich.

Diese Verbindung ist mit der aus Chloracetylchlorid und Glycyl-glycinester dargestellten identisch.

Oxyacetyl-glycyl-glycinäthylester,
 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

2 g Diazoverbindung wurden mit 50 ccm Wasser 15 Minuten lang gekocht, die Lösung im Vacuum eingedampft und schliesslich über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der farblose, etwas klebrige Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Erhalten 1.2 g, entsprechend 63 pCt. der Theorie.

0.1652 g Sbst.: 0.2670 g CO_2 , 0.0954 g H_2O . — 0.1562 g Sbst.: 18.3 ccm (17.5°, 762 mm). — 0.1473 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 764 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 44.00, H 6.48, N 12.87.

Gef. » 44.08, » 6.47, » 13.61, 13.01.

Oxyacetyl-glycyl-glycinester bildet aus Alkohol ein farbloses, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Pulver. Schmp. 108°. Leicht löslich in kaltem Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetyl-glykolsäure-glycyl-glycinäthylester,
 $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

In 2 g Eisessig wurden 1.5 g Diazoester allmählich eingetragen. Die unter heftiger Stickstoffentwicklung entstandene Lösung wurde über Aetzkali verdunstet und der gelbliche Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Erhalten 1.1 g.

0.2396 g Sbst.: 0.4038 g CO_2 , 0.1414 g H_2O . — 0.2515 g Sbst.: 23.5 ccm N (17°, 764 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 46.12, H 6.20, N 10.79.
 Gef. » 45.96, » 6.60, » 10.90.

¹⁾ Emil Fischer und Erich Otto, diese Berichte 36, 2113 [1903].

Acetylglykolsäureglycylglycinester krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, gelblichen, federförmigen Gebilden, welche bei 124° schmelzen. Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Aceton, in Ligroin und Aether nur sehr wenig.

Benzoylglykolsäure-glycylglycinäthylester,
 $C_6H_5CO.O.CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5.$

1.3 g gepulverter Diazoester wurden mit einer Lösung von 0.7 g Benzoësäure in 130 ccm Benzol 15 Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 1.3 g.

0.1894 g Sbst.: 0.3834 g CO_2 , 0.0984 g H_2O . — 0.2281 g Sbst.: 0.4676 g CO_2 , 0.1202 g H_2O . — 0.2371 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{18}H_{18}O_8N_2$. Ber. C 55.86, H 5.63, N 8.71.
 Gef. » 55.21, 55.91, » 5.81, 5.63, » 8.71.

Benzoylglykolsäureglycylglycinester bildet ein farbloses, leichtes Pulver, welches aus äusserst feinen, radial angeordneten Prismen besteht. Krystallisirt sehr leicht aus heissem Wasser oder Alkohol. In Aether sehr schwer löslich. Schmp. 131°.

Hippurylglykolsäure-glycylglycinäthylester,
 $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5.$

2 g Diazoester wurden in 100 ccm ganz absolutem Alkohol gelöst, dazu 1.6 g Hippursäure gegeben und am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekocht. Die auf etwa 10 ccm concentrirte Lösung erstarrte beim Abkühlen zu einem krystallinischen Brei. Letzterer wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1398 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1310 g Sbst.: 0.2554 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1253 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{17}H_{21}O_7N_3$. Ber. C 53.78, H 5.58, N 11.11.
 Gef. » 53.53, 53.17, » 5.66, 5.54, » 11.28.

Hippurylglykolsäureglycylglycinäthylester krystallisirt sehr schön aus heissem Wasser in farblosen, feinen Nadelchen vom Schmp. 148 — 149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether oder Benzol.

Hippurylglycyl-glykolsäure-glycylglycinäthylester,
 $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.O.CH_2CO.NHCH_2CO$
 $.NHCH_2CO_2C_2H_5.$

Wurde wie die zuletzt beschriebene Verbindung aus 1.5 g Diazoester durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von 1.5 g Hippurylglycin dargestellt. Aus der auf 50 ccm eingedampften Flüssig-

keit krystallisirte beim Abkühlen der Ester aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das zur Reaction verwendete Hippurylglycin wurde nach den Angaben von Curtius und Wüstenfeld¹⁾ dargestellt.

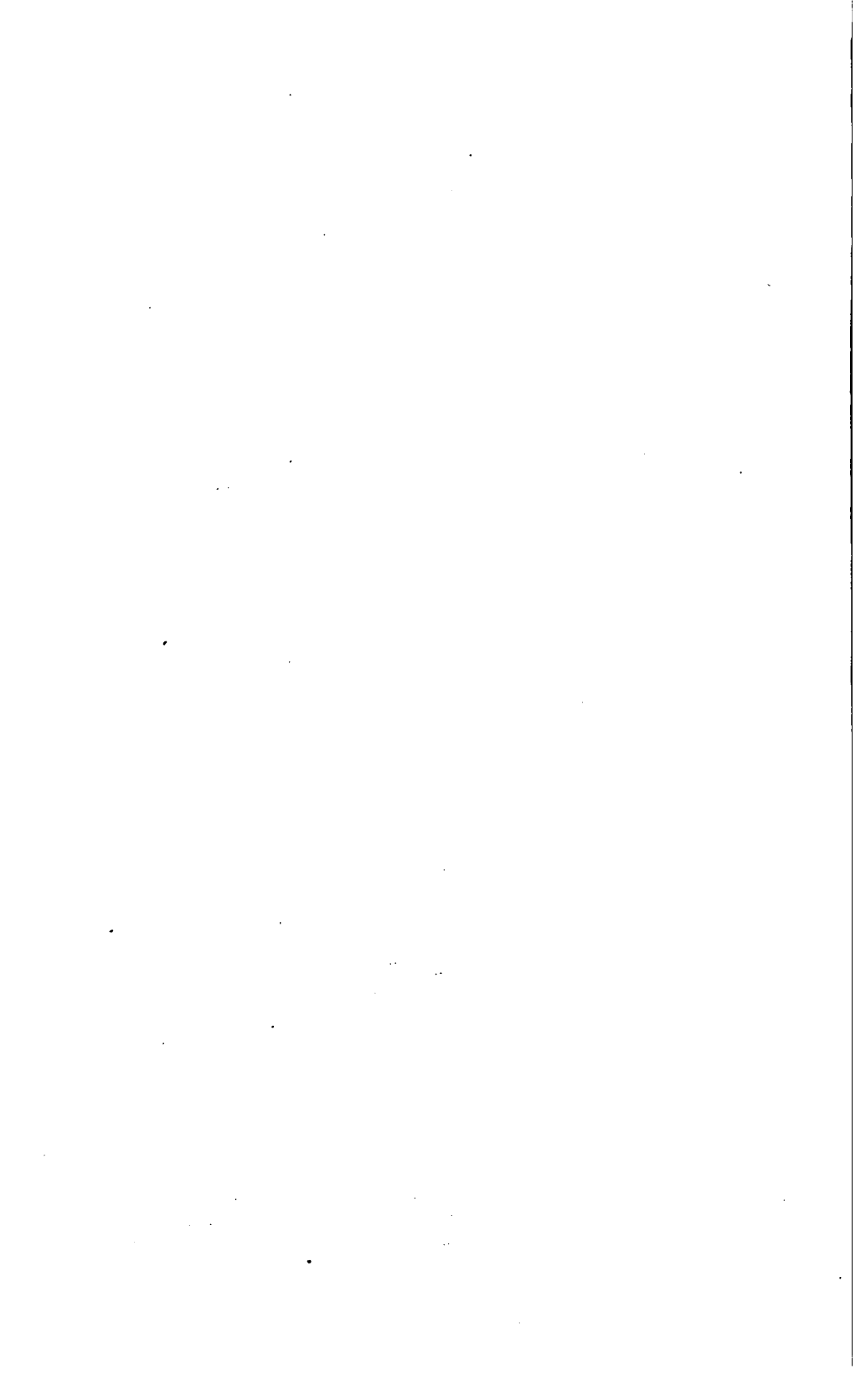
0.0556 g Sbst.: 0.1066 g CO₂, 0.0276 g H₂O. — 0.0560 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 753 mm).

C₁₉H₂₄O₃N₂. Ber. C 52.25, H 5.54, N 12.87.

Gef. » 52.29, » 5.56, » 13.02.

Hippurylglycylglykolsäureglycylglycinester krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, garbenförmig angeordneten Nadelchen, welche bei 204—205° unter Braunfärbung schmelzen. Er ist in Aether unlöslich.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 70, 76 [1904].



SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXIX. HEFT 6.

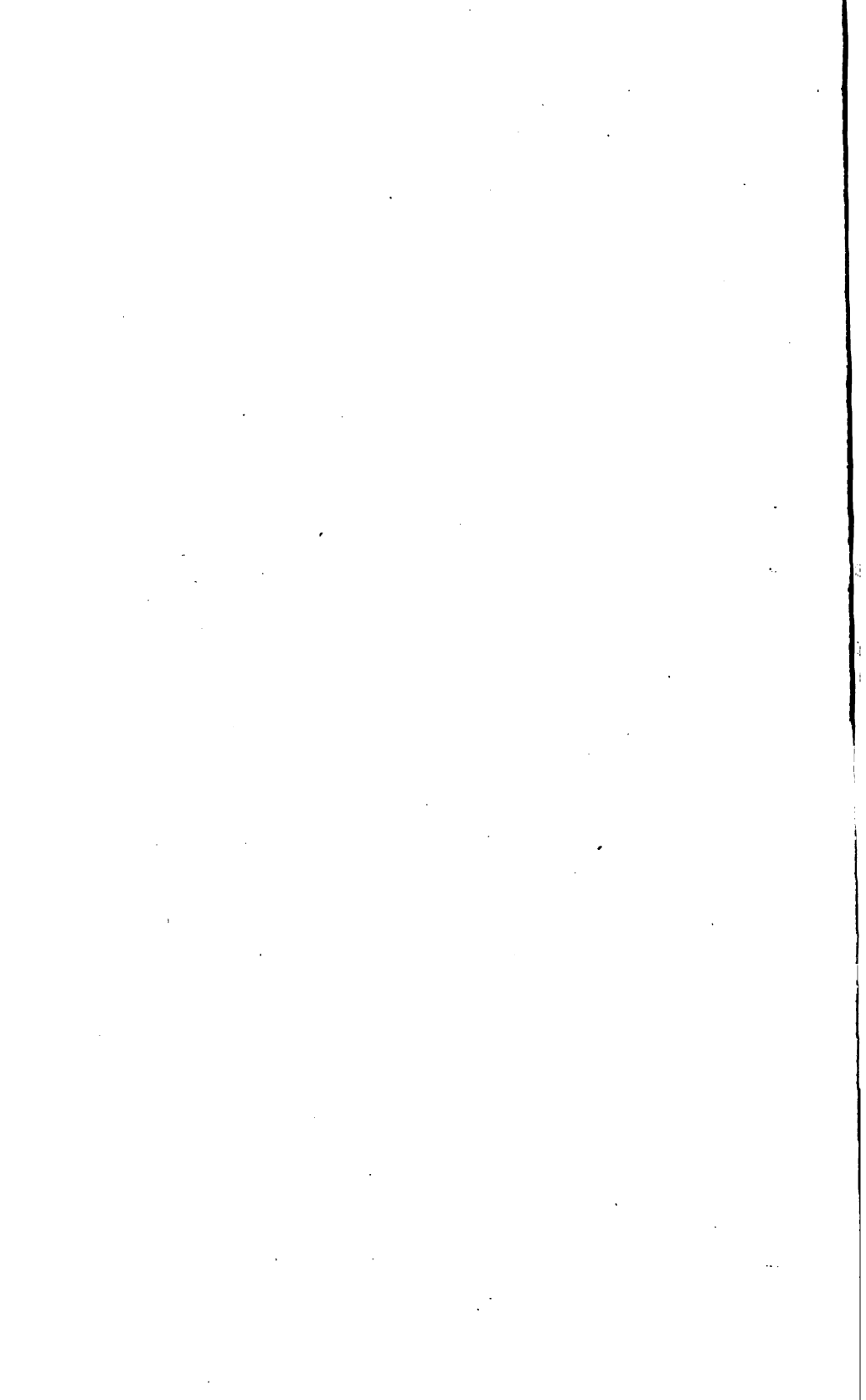
3.

208. ~~Theodor Curtius: Einwirkung von salpetriger Säure
auf Polyglycinester~~

~~III. Abhandlung.~~

**Theodor Curtius und James Thompson: Einwirkung von
Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester und Diazoacetyl-glycyl-
glycinester.**

BERLIN 1906.



08. Theodor Curtius: Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycoester.

III. Abhandlung.

Theodor Curtius und James Thompson: Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycoester und Diazoacetyl-glycyl-glycoester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Curtius und Gumlich¹⁾ haben das Amid der diazotirten Biuretbase, das Diazoacetylbiglycylglycinamid, $N_2:CHCO.[NHCH_2CO]_2.NHCH_2CONH_2$, bereits dargestellt und beschrieben. Es entsteht in normaler Weise aus Diazoester und starkem, wässrigem Ammoniak bei niedriger Temperatur und bildet citronengelbe Tafeln, welche, in allen Mitteln so gut wie unlöslich, gegen 200° schwarz werden und gegen 240° unter völliger Zersetzung schmelzen.

Wir haben gefunden, dass die entsprechenden Diazoamide des Diglycylglycins und Glycylglycins in analoger Weise erhalten werden können.

Die Diazoester werden zu diesem Zwecke in wenig Wasser suspendirt, und unter guter Eiskühlung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Der Diazoester geht zunächst in Lösung; bald darauf beginnen die krystallinischen, gelben Diazoamide sich auszuscheiden. Man lässt in einer Kältemischung noch etwa eine Stunde stehen, saugt die Substanz ab, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet im Exsiccator.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1296 [1904].

Diese Diazoglycinamide verhalten sich ganz wie Diazoacetamid: man kann sie aus heissem Alkohol, wie ganz reinem Wasser umkrystallisiren; von verdünnten Mineralsäuren, sowie von Jodlösung werden sie leicht unter Stickstoffentwicklung angegriffen.

Diazoacetyl-glycinamid, $N_2:CHCO.NHCH_2.CO.NH_2$.

Wurde in der oben angegebenen Weise dargestellt. Aus 3 g Diazoester wurden 1.2 g Amid erhalten.

0.1116 g Sbst.: 0.1385 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1282 g Sbst.: 44.6 ccm N (24°, 756 mm) (nach Dumas).

$C_4H_6O_2N_4$. Ber. C 33.76, H 4.26, N 39.50.

Gef. » 33.85, » 4.62, » 38.79.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0.1052 g Sbst.: 18.8 ccm N (23°, 756 mm).

$C_4H_6O_2N_4$. Ber. N 19.75. Gef. N 20.03.

Diazoacetyl-glycinamid bildet citronengelbe, glänzende Blättchen, welche in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind. In Wasser ist es spielend löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten in quadratischen Pyramiden und Würfeln, welche gegen 160° unter Braunfärbung schmelzen.

**Diazoacetyl-glycylglycinamid,
 $N_2:CHCO.NHCH_2.CO.NHCH_2.CO.NH_2$.**

Der Diazoester wird mit der 25-fachen Menge Wasser angerieben. Bedingung ist, dass beim Einleiten von Ammoniakgas in die stark gekühlte Flüssigkeit alles in Lösung geht. Dann beginnt sich alsbald das hellgelbe Amid auszuscheiden. Nach einer Stunde wird die Substanz abgesaugt, mit wenig Eiswasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Erhalten wurden aus 2 g Diazoester 1 g Diazoamid.

0.1274 g Sbst.: 0.1688 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.0600 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 757 mm) (nach Dumas).

$C_6H_9O_3N_5$. Ber. C 36.13, H 4.56, N 35.23.

Gef. » 36.14, » 5.07, » 34.96.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0.1219 g Sbst.: 15.4 ccm N (26°, 753 mm).

$C_6H_9O_3N_5$. Ber. N 14.09. Gef. N 13.90.

Diazoacetyl-glycylglycinamid bildet ein hellgelbes, lockeres Pulver, welches bei 175° unter Zersetzung und Braunfärbung schmilzt. Das Amid kann aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Es sind nunmehr die 4 Diazoacetamide vom Glykocoll bis zum Triglycylglycin bekannt:

Diazoacetamid, $N_2:CHCONH_2$; goldgelbe, monosymmetrische Prismen. Schmp. 114° unter Zersetzung.

Diazoacetylglycinamid, $N_2:CHCO.NHCH_2CO.NH_2$; citronengelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 160° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Diazoacetylglycylglycinamid, $N_2:CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$; hellgelbes, lockeres Pulver. Schmp. 175° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Diazoacetylbiglycylglycinamid, $N_2:CHCO.[NHCH_2CO]_2.NHCH_2CO.NH_2$; citronengelbe Täfelchen, welche gegen 200° schwarz werden, aber erst bei 240° unter völliger Zersetzung schmelzen.

Der Eine von uns, Hr. Dr. Thompson, hat bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoester und ebenso auf die zunächst entstehenden Diazoamide einige Beobachtungen gemacht, deren Resultate, obwohl die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, das allergrösste Interesse beanspruchen müssen. Verfäbrt man bei der Darstellung der Amide aus den Diazoestern nicht genau so, wie oben angegeben ist, indem man grössere Mengen Ammoniakwasser ohne besondere Kühlung auf die Ester einwirken lässt, so scheiden sich nicht die beschriebenen, gelben Diazoamide aus, sondern alles bleibt in Lösung. Dunstet man die hellgelbe Flüssigkeit im Vacuum ein, so fällt überhaupt kein Diazoamid mehr aus, sondern man gewinnt schliesslich einen in Wasser äusserst leicht löslichen, kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher keinerlei Reactionen einer fetten Diazoverbindung — Stickstoffentwicklung durch verdünnte Mineralsäuren oder Jodlösung — mehr aufweist.

Dieselben Substanzen bilden sich aus den fertigen Diazoamiden, wenn man dieselben auf's neue mit der 10—15 fachen Menge gesättigten Ammoniakwassers bei Zimmertemperatur stehen lässt, bis nach 1—2 Tagen völlige Lösung erfolgt ist. Von einer etwa noch bestehenden Trübung wird abfiltrirt und die ammoniakalische Flüssigkeit über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet.

Die so erhaltenen, leicht zerreiblichen, fast farblosen, glasartigen Rückstände können (wenigstens in kleinen Mengen) wegen der übergrossen Löslichkeit in diesen Mitteln weder aus Wasser, noch aus Alkohol umkrystallisirt werden; in den indifferenten Medien sind sie ganz unlöslich.

Die aus den Diazoamiden dargestellten Producte sind offenbar reiner, als die aus den Diazoestern unmittelbar durch überschüssiges Ammoniak gewonnenen und wurden in Proben aus verschiedenen Darstellungen der Analyse unterworfen, nachdem sie über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet waren.

Diazoacetyl-glycinamid und Ammoniak.

0.1956 g Sbst.: 0.2190 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 0.1626 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 59.8 ccm N (26°, 749 mm). — 0.0514 g Sbst.: 20.9 ccm N (28°, 748 mm).

C₄H₆O₂N₄ + NH₃. Ber. C 30.14, H 5.69, N 44.08.
Gef. » 30.53, 30.84, » 6.02, 5.89, » 43.75, 43.91.

Zersetzungspunkt gegen 149° unter Aufschäumen.

Diazoacetyl-glycylglycinamid und Ammoniak.

0.1672 g Sbst.: 0.2080 g CO₂, 0.0848 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 44.5 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1026 g Sbst.: 32.1 ccm N (16.5°, 753 mm).

C₆H₉O₃N₅ + NH₃. Ber. C 33.28, H 5.59, N 38.94.
Gef. » 33.92, » 5.69, » 35.91, 36.04.

Die Substanz zersetzt sich unter Aufschäumen gegen 153°.

Aus diesen Analysen geht wenigstens für das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das Diazoacetyl-glycinamid mit Sicherheit hervor, dass der Körper, rein empirisch betrachtet, durch Zutritt von 1 Molekül Ammoniak zu 1 Molekül Diazoamid entstanden ist. Dasselbe gilt auch annähernd für das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das Diazoacetyl-glycylglycinamid, welches letzteres wohl nur durch Umkrystallisieren rein erhalten werden könnte. Dies geht aus folgender Uebersicht hervor:

Diazoacetyl-glycinamid und Ammoniak.

N₂:CHCO.NHCH₂CONH₂ + NH₃.
Ber. C 30.14, H 5.69, N 44.08.
Gef. » 30.53, 30.84, » 6.02, 5.89, » 43.75, 43.91.

Diazoacetyl-glycylglycinamid und Ammoniak.

N₂:CHCO.NHCH₂CO.NHCH₂CONH₂ + NH₃.
Ber. C 33.28, H 5.59, N 38.94.
Gef. » 33.92, — » 5.69, — » 35.91, 36.04.

Da die Zusammensetzung der Körper der Aufnahme von 1 Molekül Ammoniak in 1 Molekül Diazoamid entspricht, und, wie wir mit Sicherheit nachgewiesen haben, bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung kein Stickstoff entweicht, also aus dem Molekül der Diazoverbindung überhaupt nichts verloren geht, kann man nur annehmen, dass das Molekül Ammoniak in den Azomethanring sich hineingeschoben hat.

Ohne an dieser Stelle schon über die möglichen Formulierungen eines derartigen Körpers discutiren zu wollen, glauben wir auf Grund der gleich zu beschreibenden Reactionen die Ansicht aussprechen zu

dürfen, dass den beiden aus den Diazoamiden mit Ammoniak erhaltenen Verbindungen folgende Constitution zukommt:



Bei dieser Annahme würde sich unter der Einwirkung des Ammoniaks die Azogruppe, wie bei so manchen Reactionen der Azomethanderivate, einseitig vom Kohlenstoffatom loslösen und unter Desmotropie und symmetrischer Vertheilung zweier Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls letzterem den Eintritt als Imidogruppe in den neugebildeten Ring verschaffen.

Alle Reactionen, welche die beiden Körper geben, lassen sich mit den Eigenschaften einer derartigen Triiminoverbindung sehr gut in Einklang bringen. Die Substanzen, welche schon der empirischen Zusammensetzung nach noch Säureamide sein müssen — auch entweicht mit verdünnten Alkalien schon in der Kälte Ammoniak —, reagiren deutlich sauer. Sie reduciren nicht ammoniakalische Silberlösung und condensiren sich nicht, wie Hydrazine mit Benzaldehyd. Beim Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht weder Hydrazin- noch Hydroxylamin-Salz, noch entweicht irgendwie Stickstoff oder Kohlensäure.

Einwirkung von Bromwasser auf das Product, $\text{CN}_3\text{H}_4\text{CO.NHCH}_2\text{CONH}_2$, aus Ammoniak und Diazoacetyl-glycinamid.

Auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung des farblosen Amides fallen sofort weisse, seidenglänzende Krystallblättchen aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Dieselben zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von Brom. Die Substanz wurde noch nicht näher untersucht.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Product, $\text{CN}_3\text{H}_4\text{CO.NHCH}_2\text{CONH}_2$, aus Ammoniak und Diazoacetyl-glycinamid.

Die Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig auf obige Verbindung führte zu einem höchst merkwürdigen und charakteristischen Resultat.

Mischt man die möglichst concentrirten Lösungen des farblosen Diazoamids und Natriumnitrits und setzt unter starker Kühlung Eisessig hinzu, so entsteht eine prachtvoll tiefviolett gefärbte Flüssigkeit, welche beim Durchschütteln mit Aether eine reichliche Menge röthlich violetter, glänzender Krystalle ausfallen lässt. Diese Kry-

stalle verändern sich nicht beim Aufbewahren. Sie zersetzen sich unter Aufschäumen gegen 120° . Sie sind in Wasser spielend löslich mit permanganatähnlicher Farbe. Bei gelindem Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie wie Schiesspulver, ebenso beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure. Den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt, färben sie sich tief carminroth. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigen sie sehr schön die Liebermannsche Nitrosoreaction. Bei der Elementaranalyse konnten wir der explosiven Eigenschaften halber leider nur Stickstoffbestimmungen ausführen; letzteres gelang bei je zwei Producten aus verschiedenen Darstellungen herrührend. Darnach enthält die Substanz 40—41 pCt. Stickstoff. Wir hoffen, unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln dennoch die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen ausführen zu können. Jedenfalls besagt der Stickstoffgehalt der gefärbten Verbindung, welcher etwa 4 pCt. niedriger ist als der des ungefärbten Productes vor der Behandlung mit salpetriger Säure, dass durch die Einwirkung der letzteren einerseits die Säureamidgruppe, wie das ja auch selbstverständlich, durch Hydroxyl ersetzt worden ist, andererseits aber sauerstoffhaltige Stickstoffgruppen, wahrscheinlich Nitrosogruppen, eingetreten sind. Würde sich die Richtigkeit dieser Annahme durch weitere Versuche bestätigen, so müsste nach dem gefundenen Stickstoffgehalt und unter Zugrundelegung der oben gegebenen Formel für die farblose Verbindung jedes der drei Imidwasserstoffatome durch eine Nitrosogruppe ersetzt worden sein.

Wir hoffen über diese interessante Nitrosoverbindung, deren Analoga aus den übrigen Diazoamiden ebenfalls entstehen dürften, bald Näheres berichten zu können. Wir werden überhaupt die Einwirkung von Ammoniak auf fette Diazoverbindungen, die schon so viel Merkwürdiges geboten hat — man vergleiche die Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid und seine Derivate¹⁾ —, einer erneuten, gründlichen Bearbeitung unterziehen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 544 [1889].

SONDERABDRUCK.

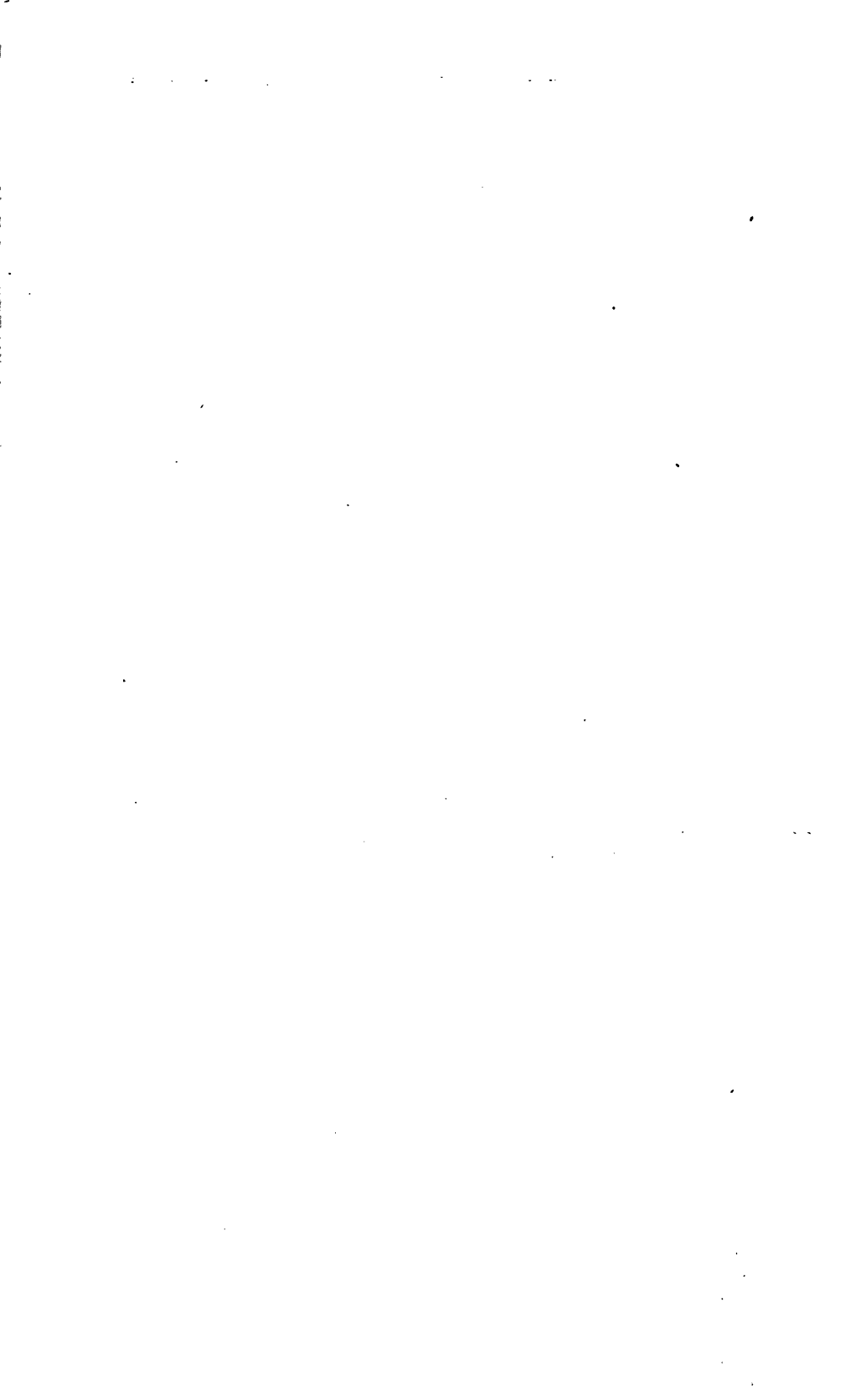
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXIX. HEFT 13.

4

543. Theodor Curtius und James Thompson: Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester. (Ueber Isodiazoacetyl-amidoessigsäure).

BERLIN 1906.



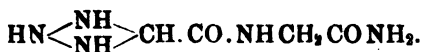
543. Theodor Curtius und James Thompson: Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester. (Ueber Isodiazoacetyl-amidoessigsäure).

(II. Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

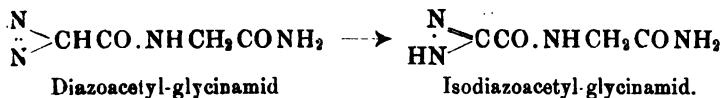
(Eingegangen am 1. October 1906.)

Wir haben in einer früheren Abhandlung¹⁾ die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester, $N_2:CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, bzw. Diazoacetyl-glycinamid, $N_2:CHCO.NHCH_2.CONH_2$, beschrieben. Der hierbei entstehende Körper zeigt in seiner Zusammensetzung die Addition von 1 Mol. Ammoniak an 1 Mol. Diazoacetyl-glycinamid. Wir glaubten auf Grund der sauren Eigenschaften dieser Substanz schliessen zu sollen, dass das Ammoniakmolekül sich in den Azomethanring eingeschoben habe unter Bildung einer Triimidoverbindung von der Zusammensetzung



Dieser Schluss hat sich als falsch erwiesen. Das entstandene Product ist das Ammoniumsalz eines Isodiazoacetyl-glycinamids von der Zusammen-

setzung $NH_3, HN \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{CCO} \cdot NHCH_2 \cdot CONH_2$, welches aus dem Diazoester wie aus dem Diazoamid unter dem Einfluss von wässrigem Ammoniak dadurch entsteht, dass eine Verschiebung des Wasserstoffatoms der Methingruppe zu einem der beiden benachbarten Stickstoffatome unter Desmotropie erfolgt:



Aus dem früher beschriebenen Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinamid, das, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, unzweifelhaft das Ammoniumsalz des Isodiazoacetyl-glycinamids (Azimidoacetyl-glycinamids) ist, erhält man über das Silbersalz leicht mit Schwefelwasserstoff das farblose, mässig wasserlösliche, krystallinische Isodiazoacetyl-glycinamid, $HN \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{CCO} \cdot NHCH_2 \cdot CONH_2$.

Isodiazoacetyl-glycinamid ist eine gut charakterisirte, einbasische Säure. Kocht man dieselbe mit verdünntem Alkali, so entweicht 1 Mol. Am-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1383 [1906].

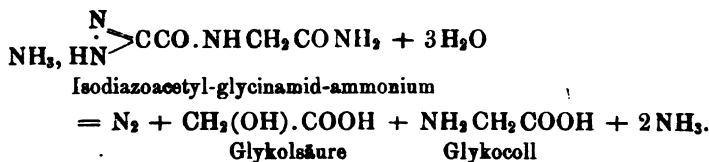
moniak, und auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu der erkalteten alkalischen Flüssigkeit fällt die Isodiazoacetyl-amidoessigsäure,



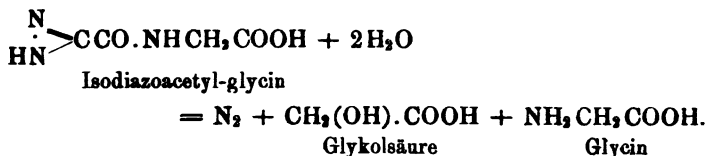
in schwer löslichen, farblosen Prismen aus.

Isodiazoacetyl-amidoessigsäure verhält sich wie eine kräftige, zwei-basische Säure, welche Kohlensäure aus Salzen lebhaft austreibt.

Wir haben schon in der früheren Abhandlung gezeigt, dass die nunmehr als Ammoniumsalz des Isodiazoacetyl-glycinamids erkannte Verbindung bei der Einwirkung von Mineralsäuren niemals Hydrazin durch Hydrolyse abspaltet. Diese Beobachtung hat sich auch wieder bei allen Derivaten dieser Isodiazo-Verbindung bestätigt. Dagegen erwies sich unsere frühere Angabe, dass die Verbindung beim Ver-kochen mit verdünnter Schwefelsäure weder Stickstoff, noch Kohlen-säure entwickelt, bei genauerer Untersuchung als irrig: es entweicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ausserordentlich langsam, beim Kochen mit concentrirteren Mineralsäuren schneller, reiner Stick-stoff, während gleichzeitig Glykolsäure neben einem Molekül Glyko-coll und zwei Molekülen Ammoniak entsteht:



Das Isodiazoacetyl-glycinamid selbst verhält sich gegen Säuren ebenso wie sein Ammoniumsalz, nur entsteht ein Molekül Ammoniak; die freie Isodiazoacetyl-amidoessigsäure endlich zerfällt bei der Hy-drolyse glatt ohne jede Bildung von Ammoniak in Stickstoff, Glykol-säure und Glykocoll:



Man kennt also zwei isomere Verbindungen, das Diazoacetyl-glycinamid und das Azimidoacetyl-glycinamid, Derivate des Diazo-

methans $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{CH}_2$ bzw. des noch nicht isolirten Azimidomethans

$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{array} \text{CH}$, welche bei der Hydrolyse mit Mineralsäuren identische Zersetzungsproducte liefern; nur entweicht in dem ersten Falle der

Stickstoff auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte unter Aufbrausen, während es bei der Azimidoverbindung anhaltenden Kochens mit starken Mineralsäuren bedarf, um den Stickstoff, dann aber ebenso glatt, zu eliminiren. Wir nennen dabei die farblosen Derivate des Azimidomethans einfach Isodiazoverbindungen. Wir geben hiermit den von uns entdeckten isomeren Diazoverbindungen eine Constitution und eine Bezeichnung, welche Hantzsch und Lehmann¹⁾, wie Silberrad²⁾ schon früher für von ihnen dargestellte Derivate

einer isomeren Diazoessigsäure von der Formel $\text{HN} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{COOH}$, der »Isodiazoessigsäure«, gewählt haben. Aus den Untersuchungen der genannten Forscher geht hervor, dass ihre Isodiazoverbindungen bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, sondern Hydrazin abspalten. Diejenigen isomeren Diazomethanderivate, welche Stickstoff bei der Hydrolyse entwickeln, sind aber als die wirklichen Isodiazokörper zu bezeichnen. Selbstverständlich muss man annehmen, dass, wenn diese Isodiazoverbindungen Stickstoff entwickeln, sie unter dem Einfluss von Mineralsäuren zunächst sich in die echten Azomethanverbindungen umlagern, aus denen sie unter dem Einfluss von Alkalien ursprünglich hervorgegangen sind.

Es war natürlich, dass bei dem Widerspruch zwischen dem Verhalten der schon bekannten Isodiazoessigsäurederivate und der von uns entdeckten wir zunächst daran dachten, dass unseren Körpern nicht die einfache Molekulargröße eines Azimidomethanderivates zukomme. Dies war um so eher anzunehmen, als bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigester unter veränderten Bedingungen ja die Doppelmoleküle des Bisdiazoacetamids und Pseudodiazoacetamids in der That entstehen. Wir haben aber mit voller Sicherheit nachweisen können, dass unserem Isodiazoacetyl-glycinamid die einfache Molekularformel zukommt. Ob die von den obengenannten Forschern beschriebenen Isodiazomethanderivate nicht etwa in die Reihe der Bisdiazomethanderivate bzw. deren Isomeren gehören oder wenigstens in naher Beziehung dazu stehen, wie der Eine von uns für die Alkalisalze des Diazoessigesters schon vor längerer Zeit vermuthet hat³⁾, ist noch nicht entschieden. Ueber die Einwirkung von Ammoniak bzw. Alkalien auf Diazoessigester selbst wird in einer späteren Abhandlung noch weiteres berichtet werden.

In Bezug auf Diazoacetyl-glycinester haben wir festgestellt, dass derselbe beim Erwärmen mit zwei Molekülen Normalalkali in das Alkali-

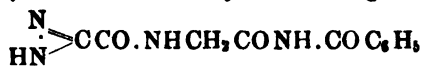
¹⁾ Diese Berichte 34, 2506 u. ff. [1901].

²⁾ Journ. chem. Soc. 81, 603 [1902].

³⁾ Th. Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 410 [1889].

salz der Isodiazoacetyl-amidoessigsäure übergeht, indem wir auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit dieselbe Isodiazoacetyl-amidoessigsäure fällten, welche wir aus dem Isodiazoacetyl-glycinamid wie beschrieben erhalten haben.

Zur Bestimmung der einfachen Molekulargrösse des Isodiazoacetyl-glycinamids sind wir auf zweierlei Wegen gelangt. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf das Isodiazoamid wie auf dessen Ammoniumsalz erhält man die schön krystallisirten Mono-benzoyl- bzw. Monoacetyl-Verbindungen



Diese Verbindungen enthalten die Säuregruppe im Amid, denn aus freier Isodiazoacetyl-amidoessigsäure lassen sich keine Acyl-derivate erhalten. Die Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung der Acetylverbindung zeigte das einfache Molekül. Dasselbe Resultat konnte durch die Gefrierpunktserniedrigung einer wässrigen Lösung von Isodiazoacetyl-glycinamid bestätigt werden.

Die Abspaltung der freien Isodiazoessigsäure bzw. eines ihrer Salze aus der Glycinverbindung ist uns bisher nicht gelungen. Ob die Hydrolyse der Isodiazoacetyl-glycinverbindung mit Säuren in irgend einer Art ohne Stickstoffentwicklung möglich ist, muss noch festgestellt werden.

Bei der Einwirkung von Alkalien darf man dagegen damit rechnen, dass wenigstens der Isodiazomethanring erhalten bleibt. Denn nach dem Erhitzen mit stärkstem, wässrigem Kali giebt die wieder gelöste Schmelze auf Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure noch jene von tiefer Violettfärbung begleitete Reaction, nach welcher, wie wir in unserer ersten Abhandlung angegeben haben, sich aus Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium eine prächtig krystallisirte, violette Verbindung bildet. Mit der Untersuchung der Letzteren sind wir zur Zeit noch beschäftigt; es wird darüber in einer späteren Abhandlung besonders berichtet werden.

Experimentelles.

Diazoacetyl-glycinamid, $\text{N}_2\text{:CH CO.NHCH}_2\text{CONH}_2$.

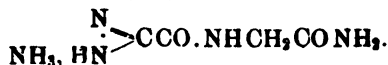
Das von uns ¹⁾ bereits beschriebene Diazoacetyl-glycinamid wird am vortheilhaftesten folgendermaassen gewonnen: 12 g fein zerriebener Diazoacetyl-glycinester ²⁾ werden in 100 ccm Wasser suspendirt und unter guter Eisküh-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1384 [1906].

²⁾ Th. Curtius und A. Darapsky, diese Berichte 39, 1374 [1906].

lung mit Ammoniakgas gesättigt. Der Ester löst sich dabei zunächst völlig auf zu einer tiefgelben Flüssigkeit; unmittelbar darauf beginnt die Abscheidung des schwer löslichen Amids in Form goldgelber, glänzender Blättchen. Nach einstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 6.5 g.

Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium,



Die Darstellung erfolgte nach dem früher angegebenen Verfahren¹⁾. Beim Verdunsten der Lösung grösserer Mengen Diazoamid in Ammoniak im Vacuum erhielten wir prismatische, stark doppelbrechende Säulen mit schräg abgeschnittenen Endflächen, die wahrscheinlich monoklin oder triklin sind. Den Grund für eine manchmal auftretende rosa bis rothe Färbung an der Luft konnten wir nicht auffinden.

Das trockne Ammoniumsalz verliert beim Aufbewahren keine Spur Ammoniak. In wässriger Lösung dissociirt es dagegen so stark, dass auf Zusatz von Natriumbicarbonat Kohlensäure entweicht.

Bestimmung des Isodiazostickstoffs.

0.2484 g Sbst. gaben, mit Schwefelsäure (1 Vol. H₂SO₄ zu 1 Vol. Wasser) gekocht, 38.8 ccm N (22°, 755 mm).

C₄H₉O₂N₅. Ber. 1 Mol. N 17.63. Gef. N 17.57.

Die Substanz liefert mit Salzsäure in kalter, wässriger Lösung ein Molekül Ammoniak; beim Erhitzen mit concentrirter Säure im Rohr dagegen werden zwei Moleküle Ammoniak abgespalten.

0.2720 g Sbst. gaben, in der Kälte mit PtCl₆H₃ gefällt, nach dem Glühen 0.1276 g Pt.

C₄H₉O₂N₅. Ber. 1 Mol. NH₃ 10.71. Gef. NH₃ 8.22.

0.1912 g Sbst. gaben, 8 Stunden mit 5 ccm concentrirter Salzsäure auf 120° erhitzt und mit PtCl₆H₃ gefällt, nach dem Glühen 0.2018 g Pt.

C₄H₉O₂N₅. Ber. 2 Mol. NH₃ 21.42. Gef. NH₃ 18.49.

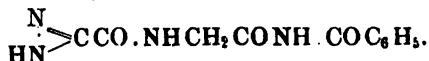
Auch beim Kochen mit Alkalien erhält man aus Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium genau zwei Moleküle Ammoniak. Letzteres wurde bei diesen, wie auch bei den späteren Versuchen durch Abdestilliren mit n-KOH und Titration des Destillates mit $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ unter Anwendung von Methylorange als Indicator bestimmt.

0.2710 g Sbst. verbrauchten 31.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄

C₄H₉O₂N₅. Ber. 2 Mol. NH₃ 21.42. Gef. NH₃ 20.02.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1385 [1906].

Benzoyl-isodiazoacetyl-glycinamid,



1 g Isodiazoacetyl glycinamid-ammonium wird in ca. 5 ccm Wasser gelöst und mit Benzoylchlorid (3 g) und Natriumbicarbonat (7 g in 40 ccm Wasser) geschüttelt. Der zunächst klebrige Niederschlag wird bald krystallinisch. Derselbe wird abgesaugt und zur Entfernung anhaftenden Benzoylchlorids zuerst mit Wasser, dann mit Aether ausgewaschen. Beim Umkrystallisiren aus viel Aceton entstehen feine, weisse, biegsame, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 185° unter Braunfärbung und Zersetzung. Ausbeute: 1.6 g.

0.1190 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 36.7 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1394 g Sbst.: 28 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₁H₁₀O₃N₄. Ber. C 53.60, H 4.09, N 22.80.
Gef. » 53.35, 53.25, » 4.85, 4.41, » 23.06, 22.80.

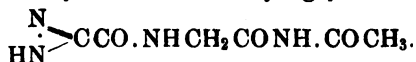
Bestimmung der Molekulargrösse durch Siedepunktserhöhung.

0.2364 g Sbst., 20.5 g Aceton: 0.069° Erhöhung. — 0.1908 g Sbst., 24.4 g Aceton: 0.058° Erhöhung.

Ber. Mol. 246.3. Gef. Mol. 279, 232.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in langen Nadeln, erleidet aber dabei bei längerem Erhitzen Zersetzung unter Abspaltung von Benzoësäure bezw. Benzoësäureester. In Chloroform ist die Substanz mässig, in Benzol noch schwerer, in Aether am schwersten löslich. Bei längerem Stehen mit Natronlauge in der Kälte entweicht Ammoniak. Die gleiche Verbindung entsteht auch ohne Natriumbicarbonat direct beim Schütteln der wässrigen Lösung des Ammoniumamids mit Benzoylchlorid.

Acetyl-isodiazoacetyl-glycinamid,



2 g fein gepulvertes Ammoniumsalz werden mit 5 g Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung versetzt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Der krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 2 g. Die Substanz ist in heissem Alkohol und Aceton leicht löslich, schwerer in Essigester, in Benzol kaum, in Aether oder Chloroform garnicht. Das Rohproduct wurde aus der 30-fachen Menge siedenden Alkohols schnell umkrystallisirt, da sonst ebenso wie beim Kochen mit Wasser Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt. Die so erhaltenen

weissen Nadeln (1.6 g) schmolzen bei 158° unter Aufschäumen und Zersetzung. Alkalien liefern bereits in der Kälte Ammoniak.

0.1668 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 44.4 ccm N (22°, 750 mm).

C₆H₈O₂N₄. Ber. C 89.07, H 4.87, N 30.47.

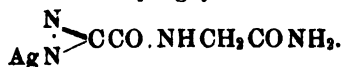
Gef. » 38.98, » 4.52, » 30.57.

Bestimmung der Molekulargrösse durch Siedepunktserhöhung.

0.4580 g Sbst., 24.5 g Aceton: 0.160° Erhöhung. — 0.2424 g Sbst., 24.2 g Aceton: 0.100° Erhöhung. — 0.4750 g Sbst., 24.2 g Aceton: 0.195° Erhöhung.

Ber. Mol. 184.1. Gef. Mol. 200.5, 172.5, 173.4.

Isodiazaoacetyl-glycinamid-silber,



Aus einer concentrirten, wässrigen Lösung des Ammoniumamids mit der berechneten Menge Silbernitratlösung bilden sich allmählich kleine Büschel weisser Nadeln. Das Silbersalz wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit wenig Wasser, darauf mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, reagirt deutlich sauer und entwickelt mit Alkalien schon in der Kälte Ammoniak. Beim Erhitzen verpufft dasselbe schwach. Der Stickstoffgehalt wurde immer etwas zu hoch, der Silbergehalt durch directes Erhitzen, wie nach Carius, zu niedrig gefunden.

Isodiazaoacetyl-glycinamid, $\text{HN} \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{CCO.NHCH}_2\text{CONH}_2.$

8 g Silbersalz wurden in 150 ccm Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Absaugen des Schwefelsilbers wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom entfernt und die Lösung im Vacuum stark eingeengt. Dabei schieden sich farblose, bisweilen auch röthlich gefärbte, glitzernde Täfelchen aus, welche, aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, kurze Prismen lieferten. Schmp. 154 — 155° unter Braunfärbung und Aufschäumen. Verpufft bei raschem Erhitzen. Die Substanz ist sehr hygroskopisch.

0.1444 g Sbst.: 0.1812 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 0.1750 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 41.0 ccm N (21.5°, 756 mm). — 0.1140 g Sbst.: 41.8 ccm N (29°, 753 mm). — 0.0986 g Sbst.: 34.4 ccm N (22°, 755 mm).

C₄H₆O₂N₄. Ber. C 33.75, H 4.25, N 39.49.

Gef. » 34.22, 34.09, » 4.48, 4.43, » 39.46, 39.64, 39.29.

**Bestimmung der Molekulargrösse durch Gefrierpunkts-
erniedrigung.**

0.2916 g Sbst., 14.13 g Wasser: 0.294° Erniedrigung. — 0.1852 g Sbst., 15.0 g Wasser: 0.178° Erniedrigung. — 0.3044 g Sbst., 15.0 g Wasser: 0.280° Erniedrigung. — 0.4944 g Sbst., 15.0 g Wasser: 0.420° Erniedrigung.

Ber. Mol. 142.2. Gef. Mol. 130.2, 128.7, 134.4, 145.6.

Bestimmung der Basicität durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

0.2420 g Sbst. verbrauchten 17.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2888 g Sbst. verbrauchten 20.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Aequivalentgewicht für $C_4H_6O_2N_4$ (einbasisch). Ber. 142.2. Gef. 142.4, 141.6.

Isodiazaoacetyl-glycinamid ist in Wasser leicht, in Alkohol aber ziemlich schwer löslich; Aether, Aceton, Chloroform und Essigester lösen es garnicht. Die Verbindung färbt blaues Lackmuspapier stärker roth als das Ammoniumsalz. Eine wässrige Lösung entfärbt Bromwasser unter Abscheidung einer weissen, krystallinischen Substanz. Die wässrige Lösung spaltet erst nach dem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure ein Molekül Ammoniak ab unter gleichzeitiger, ganz allmählicher Entwicklung von einem Molekül Stickstoff.

Bestimmung des Isodiazostickstoffs.

a) mit Salzsäure (2 Vol. conc. HCl zu 1 Vol. H_2O): 0.3432 g Sbst. gaben nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen 52.0 ccm N (20°, 750 mm).

$C_4H_6O_2N_4$. Ber. für 1 Mol. N 19.75. Gef. N 17.11.

b) mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 zu 1 Vol. H_2O): 0.2590 g Sbst. gaben nach halbstündigem Kochen 46.2 ccm N (19°, 753 mm). — 0.2134 g Sbst. gaben ebenso 38.6 ccm N (20°, 753 mm).

$C_4H_6O_2N_4$. Ber. für 1 Mol. N 19.75. Gef. N 20.30, 20.49.

Bestimmung des Ammoniaks.

a) mit concentrirter Salzsäure: 0.2526 g Sbst. gaben, nach dem Erhitzen mit conc. HCl mit $PtCl_6H_2$ gefällt, 0.1638 g Pt.

$C_4H_6O_2N_4$. Ber. für 1 Mol. NH_3 11.99. Gef. NH_3 11.36.

b) mit n. KOH: 1.42 g Sbst. verbrauchten, mit n. KOH destillirt, 9.6 ccm n. HCl. — 1.42 g Sbst. verbrauchten ebenso 9.9 ccm n. HCl.

$C_4H_6O_2N_4$. Ber. für 1 Mol. NH_3 11.99. Gef. NH_3 11.48, 11.85.

Die wässrige Lösung des Amids färbt sich mit Natriumnitrit direct tief violett. Ein Zusatz von Eisessig wie beim Ammoniumsalz ist hier nicht erforderlich. Mit Silbernitrat liefert die violette Flüssigkeit eine hellgrüne Fällung. Eine Mischung gleicher Moleküle Amid und Natriumnitrit in wässriger Lösung hinterliess beim Verdunsten im Vacuum einen violetten, in Wasser spielend löslichen Rückstand; die wässrige Lösung desselben wurde beim Schütteln mit Natriumamalgam entfärbt.

Aus Isodiazaoacetyl-glycinamid entstehen mit Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid in der bei dem Ammoniumsalz beschriebenen Weise das gleiche Benzoyl- bzw. Acetyl-Derivat.

Benzoyl-isodiazoacetyl-glycinamid
(aus freiem Amid), Schmp. 185°.

0 0792 g Sbst.: 16.5 ccm N (25.5°, 755 mm).

$C_{11}H_{16}O_3N_4$. Ber. N 22.80. Gef. N 23.02.

Acetyl-isodiazoacetyl-glycinamid,
(aus freiem Amid), Schmp. 155°.

0.1330 g Sbst.: 36.4 ccm N (21°, 750 mm).

$C_8H_8O_3N_4$. Ber. N 30.57. Gef. N 30.73.

Spaltung des Isodiazoacetyl-glycinamid-ammoniums mit Salzsäure.

10 g röthlich gefärbtes Ammoniumsalz wurden mit 50 ccm concentrirter Salzsäure übergossen. Unter Temperaturerhöhung erfolgte zunächst Lösung unter Entfärbung und unmittelbar darauf Abscheidung reichlicher Mengen Salmiak. Die Mischung wurde in der Bombe 9 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Beim Oeffnen war starker Druck vorhanden (Stickstoffabspaltung). Der Rohrinhalt wurde im Vacuum bei 40—50° zur Trockne verdampft und durch mehrtägiges Stehen über Kali im Vacuumexsiccator von den letzten Spuren Wasser und Salzsäure befreit. Der ganz trockne Rückstand wurde drei Mal mit je 200 ccm absolutem Aether ausgekocht. Die ätherischen Auszüge gaben nach völligem Bindunsten im Vacuum eine s'rahlig-krystallinische Masse. Dieselbe zeigte deutlichen Geruch nach Chloressigsäure und zerfloss beim Stehen an der Luft. Die wässrige Lösung gab nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat keine Spur von Chlorsilber. Zwischen Fließpapier abgepresst, wurden rein weisse und geruchlose Krystalle erhalten vom Schmp. 75.5°. Reine Glykolsäure schmilzt bei 79—80°. In wässriger Lösung entstand nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat eine aus schönen, glänzenden Blättchen bestehende Fällung von glykolsaurem Silber. Auch die übrigen Eigenschaften der erhaltenen Säure stimmten mit den von der Glykolsäure angegebenen überein. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Rohsäure durch halbstündiges Kochen mit überschüssigem Calciumcarbonat in das Calciumsalz übergeführt. Letzteres schied sich nach starkem Einengen der filtrirten Lösung beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten, feinen, seiden-glänzenden Nadeln ab. Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe enthielt in Uebereinstimmung mit den Angaben von C. Böttinger¹⁾ 3 Mol. Krystallwasser.

0.2258 g Sbst. verloren, auf 120° erhitzt, 0.0494 g H₂O.

$(C_2H_3O_3)_2Ca + 3H_2O$. Ber. H₂O 22.13. Gef. H₂O 21.88.

0.1764 g wasserfreie Sbst. gaben, mit H₂SO₄ abgeraucht, 0.1250 g CaSO₄.

$(C_2H_3O_3)_2Ca$. Ber. Ca 21.10. Gef. Ca 20.88.

Die Mutterlauge des Calciumsalzes gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat eine reichliche Fällung von Chlorsilber.

¹⁾ Diese Berichte 12, 465 [1879].

Die Rohsäure enthält nämlich Chloressigsäure, wclch' letztere beim Kochen mit Calciumcarbonat in wässriger Lösung unter Bildung von Chlorecalcium in Glykolsäure übergeht.

Der beim Auskochen mit Aether hinterbleibende Rückstand gab, im Soxhlet-Apparat nochmals bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt, nur noch 0.1 g des Gemenges von Chloressigsäure und Glykolsäure. Derselbe wurde mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen, mit Salzsäuregas gesättigt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Der heiss abgesaugte Niederschlag bestand aus reinem Chlorammonium; das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einem dicken Brei schöner, glänzender Nadeln von salzsaurem Glycinester. Schmp. 142°.

Angewandt:

10 g Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium.

Erhalten:

Ber. für 1 Mol. Glykolsäure 4.8 g. Gef. 1.8 g.

» » Gemenge von 2 Mol. Salmiak und 1 Mol. salzsaures Glycin.

Ber. 13.7 g. Gef. 13.0 g.

▼
Ber. für 2 Mol. Salmiak 6.7 g.
Gef. 5.8 g.

▼
Ber. für 1 Mol. salzsauren Glycinester 8.8 g. Gef. 7.2 g.

Der bedeutende Fehlbetrag an Glykolsäure erklärt sich durch die beträchtliche Flüchtigkeit der gleichzeitig gebildeten Chloressigsäure mit Wasserdampf¹⁾.

Isodiazoacetyl-amidoessigsäure, $\text{HN} \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \\ \text{>} \end{array} \text{CCO.NHCH}_2\text{COOH}$

3.3 g Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium wurden mit der für 2 Mol. NaOH berechneten Menge *n.* Natronlauge (42 ccm) am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Die alkalische Flüssigkeit wurde im Vacuum bei 40° auf ca. 10 ccm eingeengt und dann unter Eiskühlung mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure (4.2 ccm) versetzt. Beim Reiben entstand ein weisser, schön krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Seine Menge betrug 2.7 g. Die so erhaltene Säure ist direct analysenrein.

0.2526 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 46.0 ccm N (24°, 749 mm).

C₄H₅O₃N₃. Ber. C 33.53, H 3.52, N 29.41.

Gef. » 33.39, » 4.03, » 29.21.

Bestimmung des Isodiazostickstoffs durch Zersetzung mit Schwefelsäure (1:1):

¹⁾ R. Fittig, Ann. d. Chem. 200, 76 [1880].

0.2014 g Sbst.: 85.8 ccm N (24.5°, 747 mm).

$C_4H_5O_3N_3$. Ber. 1 Mol. N 19.61. Gef. N 19.54.

Bestimmung der Basicität durch Titration:

(a) mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH: 0.2068 g Sbst. verbrauchten 28.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

(b) mit $\frac{1}{10}$ -n. $Ba(OH)_2$: 0.2014 g Sbst. verbrauchten 27.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $Ba(OH)_2$.

Äquivalentgewicht für $C_4H_5O_3N_3$, zweibasisch:

Ber. 71.6. Gef. (a) 72.3, (b) 73.2.

Isodiazooacetyl-glycin ist in kaltem Wasser mässig, in warmem dagegen sehr leicht löslich. Von Alkohol wird es in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser entstehen anisotrope Prismen, welche parallel der Längsrichtung auslöschten und wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Die Substanz ist noch stärker sauer als ihr Amid. Merkwürdiger Weise aber scheint die freie Säure auch basische Eigenschaften zu besitzen und löst sich z. B. in verdünnter Salzsäure spielend auf; beim Verdunsten im Vacuum hinterblieb ein strahlig krystallinisches Chlorhydrat vom Schmp. 151°. Dasselbe wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat ohne Ammoniak eine weisse, krystallinische Fällung des Silbersalzes, die sich auf Zusatz von Ammoniak noch vermehrt. Aus der Lösung des Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak scheidet sich ersteres bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure wieder ab. Isodiazooacetyl-glycin verpufft beim Erhitzen: im Schmelzröhrchen zersetzt es sich bei langsamem Erhitzen gegen 169—170° unter Gelbfärbung und lebhaftem Aufschäumen.

Isodiazooacetyl-glycinamid-ammonium wurde mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem, reinem Kali in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eingedampft, und der krystallinische Rückstand über freier Flamme vorsichtig so lange geschmolzen, bis eine von der Tiegelwandung aus nach innen zu vorschreitende Dunkelfärbung und das Auftreten eines br-nzlichen Geruches eine tiefergehende Zersetzung anzeigten. Die erkaltete Schmelze löste sich in wenig Wasser unter Dunkelfärbung auf. Auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure entwickelte sich reichlich Blausäure. Der gleichzeitig entstehende Niederschlag war Chlorkalium. Das Filtrat gab selbst in starker Verdünnung mit Natriumnitrit noch sehr deutlich die für die Isodiazoverbindungen charakteristische, tief violette Färbung. Ob dieselbe von Spuren entstandenen Isodiazooacetyl-glycins oder aber von der durch Hydrolyse daraus hervorgegangenen Isodiazoesigsäure selbst bezw. Isodiazomethan herrührt, lässt sich nicht entscheiden. Die reichliche Bildung von Blausäure lässt vermuthen, dass beim Schmelzen mit Kali Glykocoll abgespalten wurde, da wir uns durch einen besonderen

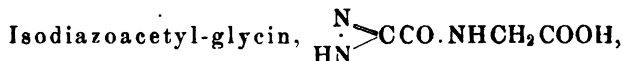
Versuch überzeugten, dass letzteres, der gleichen Behandlung unterworfen, reichliche Mengen Cyankalium liefert.

Wir versuchten endlich, Isodiazoacetyl-glycinamid durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Barytwasser zu hydrolysiren, gleichfalls bis jetzt ohne Erfolg.

1.42 g Isodiazoamid wurden mit 50 ccm kalt gesättigtem Barytwasser unter Zusatz von 10 g festen Barythydrats 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt und nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats im Vacuum eingedampft. Der krystallinische Rückstand zeigte alle Eigenschaften des Isodiazoacetyl-glycins. Eine Abspaltung von Glykocoll war also noch nicht eingetreten.

Mit Natriumnitrit in wässriger Lösung verhält sich Isodiazoacetyl-amidoessigsäure ähnlich ihrem Amid und dessen Ammoniumsalz: Die Mischung färbt sich sofort tief violett.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid entstand keine Fällung; beim Ansäuern schied sich Benzoëssäure ab vom Schmp. 122°. Aus dem Filtrat liess sich nach dem Eindunsten im Vacuum durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser alles angewandte Isodiazoacetyl glycin unverändert wieder zurückerhalten.



aus Diazoacetyl glycinester und Alkali.

0.34 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Diazoester wurden mit 4 ccm ($\frac{4}{10.30}$ Mol.) n. Natronlauge ca. 10 Minuten gekocht. Dabei färbte sich die anfangs dunkelgelbe Lösung bedeutend heller. Nach starkem Einengen wurde unter Eiskühlung mit 0.4 ccm concentrirter Salzsäure (ber. Menge) angesäuert. Dabei trat noch deutliche Stickstoffentwicklung auf, offenbar von der Zersetzung noch unangegriffener Diazoverbindung her-rührend. Beim Impfen der sauren Lösung mit etwas Isodiazoacetyl-glycin entstand sofort ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag. Derselbe erwies sich in allen Eigenschaften als völlig identisch mit der aus dem Diazoester auf dem Umweg über sein Amid, das Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium bzw. Isodiazoacetyl-glycinamid gewonnenen Substanz. Ausbeute 0.14 g.

Diese Möglichkeit, Isodiazoacetyl-amidoessigsäure aus Diazoacetyl-glycinester durch Erwärmen mit Natronlauge darzustellen, vereinfacht natürlich die Gewinnung des Isodiazoacetyl-glycins bedeutend.

Heidelberg, 20. August 1906.

SONDERABDRUCK.

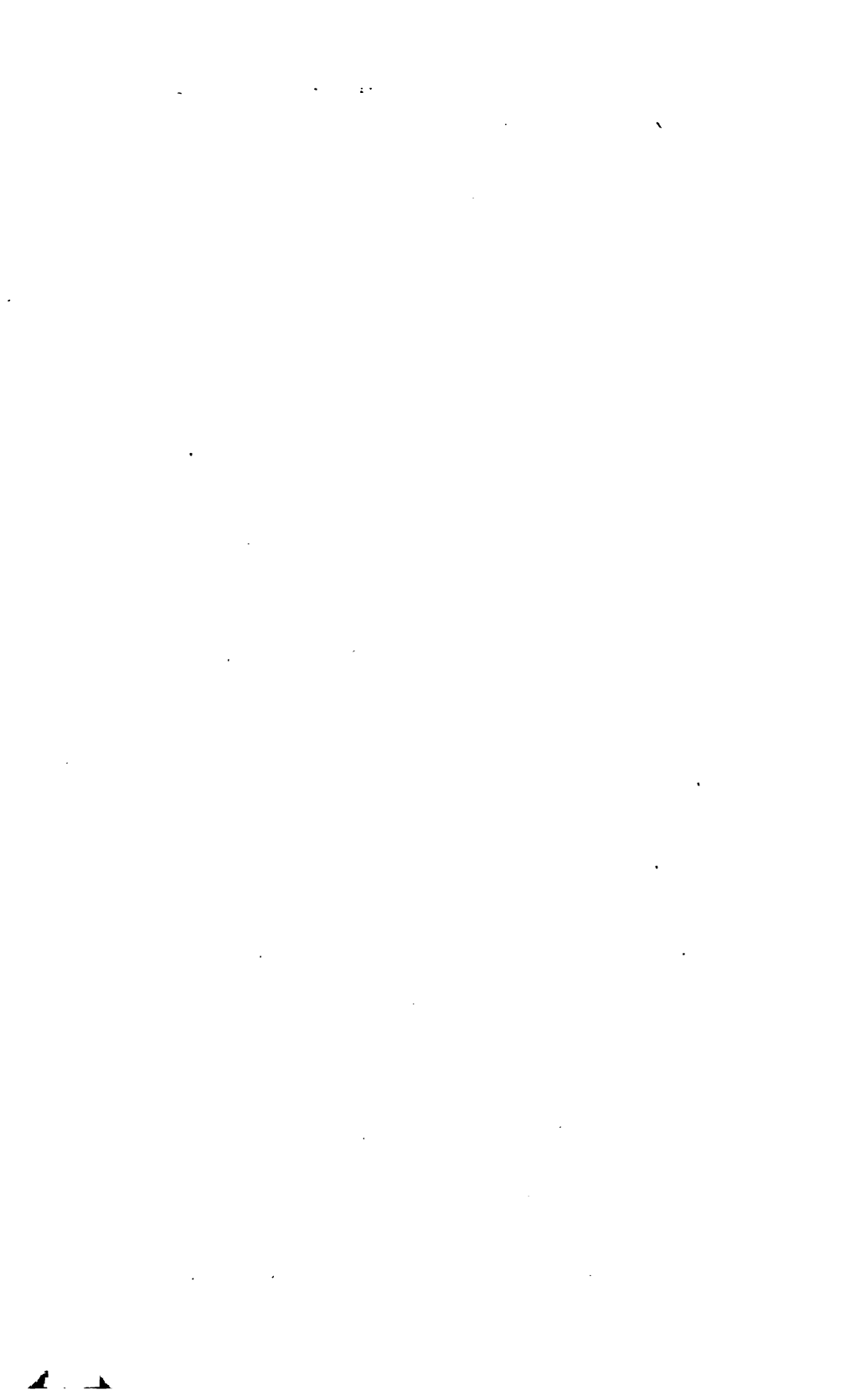
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXIX. HEFT 13.

5

**544. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Untersuchungen über das Pseudodiaoacetamid.**

BERLIN 1906.



544. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Untersuchungen über das Pseudodiazacetamid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Die merkwürdigen Ergebnisse, welche Th. Curtius und James Thompson¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester und Diazoacetyl-glycyl-glycinester erhalten haben, veranlassen uns, die Einwirkung von Ammoniak auf fette Diazoverbindungen überhaupt einer erneuten gründlichen Bearbeitung zu unterziehen.

Wir haben zunächst das Verhalten von Ammoniak gegen Diazoessigester untersucht. Wie Curtius 1884²⁾ fand, lieferte Diazoessigester durch Stehen mit wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur

unter normaler Amidbildung Diazoacetamid, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH.CO.NH}_2$; in der

Wärme dagegen³⁾ entstand das Amid der sogenannten Triazoessigsäure, welch' letztere durch die Untersuchungen von A. Hantzsch und O. Silberrad⁴⁾ als Bisdiazooessigsäure erkannt wurde. Lässt man dagegen, wie Curtius gleichfalls bereits 1885 beobachtete, wässriges Ammoniak bei starker Winterkälte längere Zeit mit Diazoessigester zusammen stehen, so erhält man eine dritte Verbindung, das Ammoniumsalz des sogenannten Pseudodiazacetamids⁵⁾. Diazoacetamid, Tri-(Bis)diazacetamid und Pseudodiazacetamid hatten die gleiche procentische Zusammensetzung.

Diazoacetamid erwies sich durch sein gesamtes chemisches Verhalten — lebhaftes Stickstoffentwickelung mit verdünnten Säuren und mit Jodlösung — als Amid der einfachen Diazoessigsäure.

Bisdiazacetamid musste auf Grund seiner Entstehung aus Bis-diazoessigester mit Ammoniak⁶⁾ als Amid der Bisdiazooessigsäure betrachtet werden.

Das Pseudodiazacetamid hatte Curtius früher als eine Imidoazoverbindung aufgefasst und ihm die Constitutionsformel $\text{NH:C}(\text{CONH}_2), \text{N:N.CH}(\text{CONH}_2), \text{N:N.C}(\text{CONH}_2):\text{NH}$ ⁷⁾ gegeben. Die

¹⁾ Diese Berichte 39, 1333 [1906]; vergl. ferner die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 17, 953 [1884]; Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 411 [1888].

³⁾ Ebenda, 543.

⁴⁾ Diese Berichte 33, I, 72 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte 18, 1287 [1885].

⁶⁾ Th. Curtius und J. Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 543 [1888].

⁷⁾ Curtius, Diazoverbindungen der Fettreihe. Habilitationsschrift München, F. Straub 1886, S. 112.

eigenthümlichen, vorkurzem von Th. Curtius und James Thompson¹⁾ beschriebenen Additionsproducte von Ammoniak an Diazoacetyl-glycinester und Diazoacetyl-glycyl-glycinester brachten uns auf die Vermuthung, dass dem Ammoniumsalz des Pseudodiazoacetamids vielleicht eine ähnliche Constitution zukomme. Zu diesem Zweck haben wir zunächst nach einer von Ernst Müller aufgefundenen Methode grössere Mengen Pseudodiazoacetamid auf einem anderen, ergiebigeren Wege dargestellt wie früher, nämlich durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Diazoessigester bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei entsteht überraschender Weise gar kein Diazoacetamid, sondern fast ausschliesslich Pseudodiazoacetamidammonium neben geringen Mengen von Bisdiazoacetamid. Aus dem Ammoniumsalz gewannen wir dann in der früher beschriebenen Weise²⁾ in wässriger Lösung durch Fällung mit Essigsäure das Pseudodiazoacetamid selbst. Pseudodiazoacetamid entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Stickstoff, dessen Menge Curtius bereits gelegentlich seiner ersten Untersuchung³⁾ ermittelt hatte. Neue quantitative Versuche über den Verlauf dieser Zersetzung ergaben, dass hierbei neben Stickstoff auch beträchtliche Mengen Kohlensäure entstehen, eine Erscheinung, welche früher übersehen worden war. Nimmt man dagegen an Stelle von Mineralsäuren reines Wasser, so entsteht unter Entfärbung der zunächst gelben Lösung keine Spur Kohlensäure, sondern ausschliesslich reiner Stickstoff. Leitet man das bei der Zersetzung mit Säure entwickelte Gasgemenge durch Kalilauge, so beträgt die Menge des übrig bleibenden Stickstoffs, wie mehrere Versuche mit Sicherheit ergaben, genau ein Drittel des Gesamtstickstoffs.

Erwärmt man Pseudodiazoacetamid mit Wasser eben bis zur Entfärbung und bis zum Aufhören der Gasentwicklung und kühlt die entstandene Lösung rasch ab, so erhält man, wie Curtius schon früher gefunden hat⁴⁾, einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag. Die nähere Untersuchung dieser Substanz führte zu der Formel $C_4H_6O_2N_4$. Die Verbindung enthält somit zwei Stickstoffatome weniger als Pseudodiazoacetamid $C_4H_6O_2N_6$. Schon in der Kälte spaltet dieselbe mit Säuren Hydrazin ab, das quantitativ als Benzalazin bestimmt wurde. Nunmehr ist von dem Gesamtstickstoff des Pseudodiazoacetamids ein Drittel als Stickstoff, ein Drittel als Hydrazin eliminirt. Das Filtrat des Benzalazins gab mit essigsauerm Phenylhydrazin ein schwach gelbes Condensationsproduct, das sich als völlig identisch

¹⁾ Diese Berichte 39, 1363 [1906]; vergl. die vorhergehende Abhandlung.

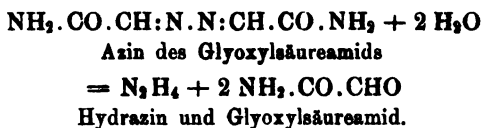
²⁾ Diese Berichte 18, 1288 [1885].

³⁾ Ebenda 1292.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 1289 [1885].

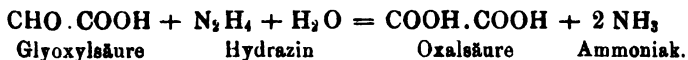
erwies mit dem bereits vor längerer Zeit von Fr. Krückeberg auf ganz anderem Wege¹⁾ gewonnenen Amid der Phenylhydrazonessigsäure oder Phenylhydrazon des Glyoxylsäureamids $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Spaltungsproduct des Pseudodiazacetamids mit Wasser ist somit das Azin des Glyoxylsäureamids; bei der Hydrolyse entstehen im Sinne der Gleichung:



In Gestalt von 2 Molekülen Glyoxylsäureamid wird also bei der völligen Auflösung des Pseudodiazacetamids das letzte Drittel des Gesamtstickstoffs erhalten.

Ueberraschender Weise verschwindet bei längerem Kochen des Azins des Glyoxylsäureamids mit verdünnter Salzsäure das zunächst gebildete Hydrazin vollkommen, ohne dass etwa in Folge eines Oxydationsprocesses Stickstoff entwickelt wird. Dagegen entweichen bei dieser Zersetzung reichliche Mengen Kohlensäure und Spuren von Blausäure. Beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Alkali entstehen annähernd 4 Moleküle Ammoniak. Die Hälfte des gefundenen Ammoniaks rührt offenbar von einer Verseifung der beiden Säureamidgruppen des Azins her, während die andere Hälfte nur aus dem primär entstandenen einen Molekül Hydrazin durch reductive Spaltung unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome entstanden sein kann. Die alkalisch gemachte Lösung giebt ferner beim Uebersättigen mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium das charakteristische Calciumoxalat. Diese merkwürdige Reaction ist so zu erklären, dass beim Kochen von Hydrazinsalzen mit Glyoxylsäure bei Gegenwart überschüssiger Säure die Glyoxylsäure das Hydrazin zu Ammoniak reducirt, wobei sie selbst zu Oxalsäure oxydirt wird im Sinne der Gleichung:



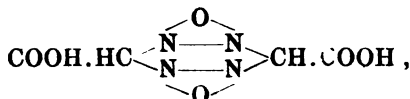
Die Bildung der neben Oxalsäure auftretenden Kohlensäure erklärt sich aus einer weiteren Spaltung der Ersteren in Kohlen- und Ameisen-Säure — ein Zerfall des Oxalsäuremoleküls, der bei der Hydrolyse der Bisdiazooessigsäure ebenfalls beobachtet wird²⁾.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 334 [1894].

²⁾ Th. Curtius und R. Jay, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 27 [1889].

Wir haben darauf hin die Bedingungen, unter denen Hydrazin als Ammoniak ohne Stickstoffentwicklung verschwinden kann, aufgesucht und feststellen können. In der That gab zunächst ein Gemenge von glyoxylsaurem Baryum und Hydrazinsulfat beim Kochen in schwefelsaurer Lösung ohne Stickstoffentwicklung unter völligem Verschwinden des Hydrazins Ammoniak und Oxalsäure. Wir haben weiter auch das Verhalten des Formaldehyds gegen saure Hydrazinlösung in der Wärme untersucht: In einer Mischung von Formaldehyd und Hydrazinsulfat lässt sich schon nach kurzem Kochen in wässriger Lösung mit Benzaldehyd keine Spur Hydrazin mehr nachweisen; beim Uebersättigen mit Alkali entweicht in Strömen Ammoniak. Die oxydirende Wirkung des Hydrazins auf Glyoxylsäure und Formaldehyd unter Bildung von Oxal- und Kohlen-Säure erinnert an das Verhalten von Phenylhydrazin gegen die höheren Aldehydalkohole (Osazonbildung der Zuckerarten): In der gleichen Weise, wie überschüssiges Phenylhydrazin die der Aldehydgruppe benachbarte secundäre Carbinolgruppe der Zuckerarten zur Ketogruppe oxydirt und dabei selbst durch Reduction in Anilin und Ammoniak zerfällt, vermag Hydrazin in obigem Fall die Aldehydgruppe der Glyoxylsäure in Carboxyl umzuwandeln und so Oxalsäure zu liefern, unter gleichzeitiger Spaltung in 2 Moleküle Ammoniak.

Die Bisdiazooessigsäure und ihre Derivate lassen sich, wie Curtius bereits früher fand ¹⁾, mit concentrirter Salpetersäure zu Verbindungen von carminrother Farbe oxydiren, welche nach den alten Untersuchungen von Curtius und den neueren von Hantzsch und Lehmann ²⁾ als (Tris)Bisazoxyessigsäure,



und deren Abkömmlinge zu betrachten sind.

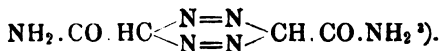
Reines Pseudodiazooacetamid färbt sich, wie wir im Gegensatz zu der alten Beobachtung fanden, beim Betupfen mit concentrirter Salpetersäure nicht. Anders ist es, wenn man die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit versetzt und dann mit Essigsäure ansäuert. Hierbei entsteht ein schwer lösliches Oxydationsproduct von prachtvoll blanstichig rother Farbe, ohne dass in das Molekül Nitrosgruppen eintreten, und ohne dass Sauerstoff aufgenommen wird. Die Substanz enthält vielmehr einfach 2 Wasserstoffatome weniger als Pseudodiazooacetamid.

¹⁾ Th. Curtius und J. Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 557 [1888].

²⁾ Diese Berichte 33, 3672 [1900].

Aufschluss über ihre Constitution ergab ihr Verhalten beim Kochen mit Wasser. Hierbei entwickelt sich zunächst nämlich, ganz wie beim Pseudodiazoacetamid, ein Drittel des Gesamtstickstoffs, während aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten ein gelber, mikrokrySTALLINISCHER Körper sich abscheidet. Die empirische Zusammensetzung des Letzteren entspricht einer Addition von einem Molekül Wasser an Stelle des ausgetretenen Stickstoffmoleküls. Auch die Constitution dieses Körpers ergibt sich mit Sicherheit aus seinen Spaltungsproducten bei der Hydrolyse: Die Verseifung liefert zunächst das bereits früher von W. Kerp und K. Unger¹⁾ erhaltene Semioxamid (Oxaminsäurehydrazid), $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, das leicht in Form seiner charakteristischen Benzalverbindung²⁾ nachgewiesen werden konnte. Andererseits entsteht Glyoxylsäureamid bzw. Glyoxylsäure. Benzal-semioxamid wurde zur weiteren Identificirung mit Salzsäure in das gleichfalls bereits bekannte Chlorhydrat des Oxaminsäurehydrazids, $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, übergeführt. Die aus dem oxydirten Pseudodiazoacetamid beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung erhaltene Substanz ist somit das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids von der Formel $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Bringt man Pseudodiazoacetamid mit Wasser zusammen und fügt vorsichtig Natronlauge hinzu, so löst es sich zunächst unter Bildung des dem Ammoniumsalz entsprechenden Natriumsalzes unverändert auf. Lässt man aber diese Lösung mit einigen Tropfen überschüssigen Alkalis mehrere Stunden stehen, so scheidet sich ein fein krystallinischer, gelber Niederschlag ab. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Kochen mit verdünntem Ammoniak. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich und färbt sich im Gegensatz zu Pseudodiazoacetamid mit Salpetersäure sofort roth. Ihre Zusammensetzung ist die gleiche wie die des Pseudodiazoacetamids. Beim Erwärmen mit stärkerem Alkali entsteht unter Ammoniakentwicklung reines bisdiazooessigsäures Kalium. Die Verbindung ist nach all' ihren Reactionen identisch mit dem aus Bisdiazooessigester und Ammoniak erhaltenen Bisdiazooacetamid,



O. Silberrad⁴⁾ hat im Anschluss an die schon erwähnten Untersuchungen mit Hantzsch später selbstständig versucht, die Constitution des Pseudodiazoacetamids aufzuklären. Er acceptirt auf Grund

¹⁾ Diese Berichte 30, 585 [1897].

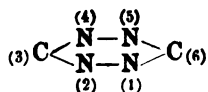
²⁾ Ebenda 589.

³⁾ Th. Curtius und J. Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 543 [1888].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 81, 598 [1902].

seiner Arbeit die von Curtius früher trimolekular aufgestellte Formel $\text{NH:C}(\text{CONH}_2)\text{.N:N.C}(\text{CONH}_2)\text{:NH}$ im bimolekularen Sinne.

Nach beiden Auffassungen erscheint Pseudodiazooacetamid als eine Imidoazoverbindung. Danach müsste das Pseudodiazooacetamid in seinem Verhalten gegen Wasser dem analog constituirten, von Thiele¹⁾ dargestellten Azodicarbonamidin, $\text{NH:C}(\text{NH}_2)\text{.N:N.C}(\text{NH}_2)\text{:NH}$, entsprechen. Nun liefert aber Azodicarbonamidin beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung der beiden Imidogruppen Azodicarbonamid, $\text{NH}_2\text{.CO.N:N.CO.NH}_2$, und Ammoniak, während Pseudodiazooacetamid hierbei kein Ammoniak, sondern Stickstoff entwickelt. Weiterhin hat bereits Silberrad beobachtet, dass Pseudodiazooacetamid beim Erwärmen mit concentrirten Alkalien allerdings Ammoniak abspaltet, aber dabei eine ringförmig constituirte Verbindung, nämlich bisdiazooessigsäures Alkali, liefert. Dieser Befund, sowie vor allem unsere damit übereinstimmende Beobachtung, wonach Alkali und Pseudodiazooacetamid in der Kälte intermediär durch bloße Umlagerung ohne Abspaltung von Stickstoff oder Ammoniak Bisdiazooacetamid liefern, beweisen, dass das Pseudodiazooacetamid denselben aus zwei Kohlenstoff- und vier Stickstoff-Atomen bestehenden 1.2.4.5-Tetrazinring,



enthält, wie Bisdiazooessigsäure.

Bisdiazooessigsäure ist: $\text{HOOC.HC} < \begin{array}{c} \text{N} = \text{N} \\ \text{N} = \text{N} \end{array} > \text{CH.COOH}$. Bei der Einwirkung von Kali auf Diazoessigester entsteht neben bisdiazooessigsäurem Kalium nach den Untersuchungen von Hantzsch²⁾ und Silberrad³⁾ auch das Kaliumsalz der isomeren Hydrotetrazindicarbonsäure, $\text{COOH.C} < \begin{array}{c} \text{N.NH} \\ \text{NH.N} \end{array} > \text{C.COOH}$. Das Amid dieser Säure wurde zuerst von Silberrad³⁾ aus ihrem Ester mit Ammoniak dargestellt und erwies sich als eine äusserst beständige, sehr hoch schmelzende, farblose Verbindung, also total verschieden von dem leicht zersetzlichen, gelben Pseudodiazooacetamid. Für letzteres bleibt somit nur noch die Constitution:

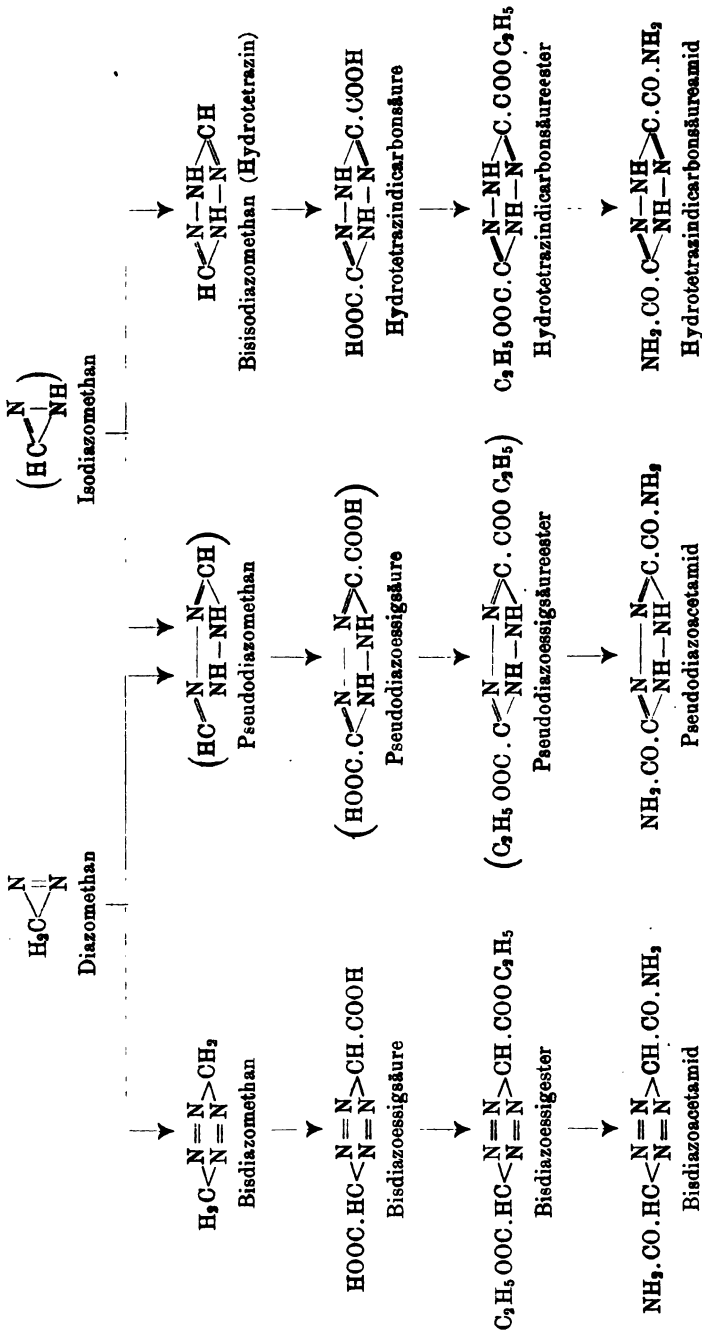


übrig.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 39 [1892].

²⁾ Diese Berichte 33, I, 75 [1900]. Vergl. auch Journ. f. prakt. Chem. [2] 88, 553 [1888].

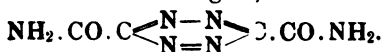
³⁾ Journ. chem. Soc 81, 605 [1902].



Pseudodiazoacetamid wäre somit rationell als das Amid der 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure zu bezeichnen. Der in ihm enthaltene Ring, der der Kürze halber den Namen Pseudodiazo-methanring behalten soll, unterscheidet sich von den isomeren, sechsgliedrigen Ringen des Bisdiazomethans und des Bisisodiazomethans oder Dihydrotetrazins nur durch die Stellung zweier Wasserstoffatome, wie die Uebersicht auf S. 3416 lehrt. Die bis jetzt noch nicht dargestellten bezw. sicher als solche erkannten Verbindungen sind eingeklammert.

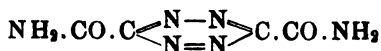
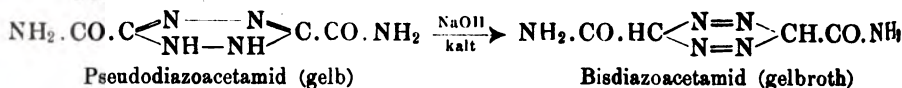
Silberrad¹⁾ will durch Behandeln von Pseudodiazoacetamid mit salpetriger Säure ein rothes Oxydationsproduct erhalten haben, das er als identisch betrachtet mit der von Hantzsch und Lehmann²⁾ näher untersuchten Bisazoxyessigsäure. Die Analysen ergaben ihm aber zu viel Stickstoff, er nahm darum an, dass keine reine Substanz entstanden war. Desgleichen glaubte Silberrad aus Bisdiazooacetamid auf dem gleichen Wege Bisazoxyessigsäure erhalten zu haben, da die so gewonnene Substanz bei der Reduction in Bisdiazooessigsäure zurückverwandelt wurde.

Unser Oxydationsproduct des Pseudodiazoacetamids enthält indessen auf Grund der Analysen nicht vier, sondern nur zwei Sauerstoffatome und unterscheidet sich von dem Pseudodiazoacetamid nur durch einen Mindergehalt zweier Wasserstoffatome. Es kann somit unmöglich eine Azoxyverbindung sein, sondern entspricht, wie aus der Hydrolyse mit Sicherheit hervorgeht, der Formel



Der gleiche Körper entsteht ferner durch Oxydation von Bisdiazooacetamid. Beide werden durch Schwefelwasserstoff zu Bisdiazooacetamid wieder reducirt und geben beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung die nachstehenden identischen Umwandlungsproducte.

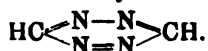
Man kommt somit auf zwei Wegen vom Pseudo- zum Bisdiazooacetamid, nämlich einmal beim Stehen mit verdünnten Alkalien in der Kälte und dann durch Oxydation mit salpetriger Säure und nachfolgende Reduction mit Schwefelwasserstoff, entsprechend nachstehendem Schema:



Tetrazindicarbonensäureamid (carminroth).

¹⁾ Journ. chem. Soc. 81, 602 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3672 [1900].

Das carminrothe Oxydationsproduct des Pseudo- bzw. Bisdiazacetamids enthält somit den nicht hydrirten 1.2.4.5-Tetrazinzing:



Die Beobachtung des Entstehens dieses Tetrazindicarbonsäureamids durch Oxydation des Amids der Bisdiazoesigsäure mit salpetriger Säure, sowie seine intensiv rothe Färbung brachten uns auf den Gedanken, ob nicht vielleicht die von Curtius entdeckte und von Hantzsch und Lehmann näher untersuchte, gleichfalls carminrothe Bisazoxyessigsäure, die in ganz gleicher Weise aus Bisdiazoesigsäure mit salpetriger Säure entsteht, ebenfalls keine Azoxyverbindung darstelle, sondern die obigem Amid entsprechende Tetrazindicarbonsäure $\text{COOH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{COOH}$ sei.

Zur Gewinnung ganz reiner Bisazoxyessigsäure liessen wir zunächst überchüssiges Natriumnitrit auf eine essigsaure Suspension reiner umkrystallisirter Bisdiazoesigsäure einwirken. Zusatz von Alkohol zu der erhaltenen tiefrothen Mischung lieferte einen zinnoberrothen Niederschlag, der sich bei der Analyse als Natriumsalz der entstandenen neuen Säure erwies. Löst man dieses Salz in Wasser, erwärmt gelinde und fällt dann mit Alkohol, so entsteht ein prachtvoller, tief purpurvioletter Niederschlag. Die Analyse dieses Salzes ergab Zahlen, welche scharf auf das neutrale Natriumsalz der Tetrazindicarbonsäure, $\text{NaOOC} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{COONa}$, stimmten. Dieses

Salz wird durch verdünnte Essigsäure, ja sogar beim Kochen mit Eisessig nicht zersetzt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure dagegen wird die freien Säure in feinen, seidenglänzenden, prachtvoll carminroth schimmernden Blättchen abgeschieden wird. Die Analyse stimmt genau auf wasserfreie Tetrazindicarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{COOH}$

Wir behandelten darauf nach dem Verfahren von Hantzsch und Lehmann¹⁾ Bisdiazoesigsäure mit rothen Gasen aus Arsenik und Salpetersäure und erhielten genau die gleiche Verbindung: wiederholte Analysen von Producten verschiedener Darstellung schliessen mit Sicherheit die von Curtius früher und von Hantzsch und Lehmann angenommene sauerstoffreiche Formel aus. Höchst wahrscheinlich ist also auch das tiefrothe, sogenannte Bisazoxymethan,

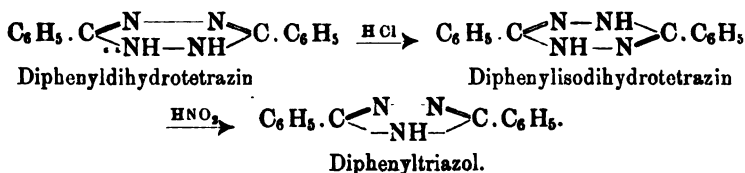


¹⁾ Diese Berichte 33, 3673 [1900].

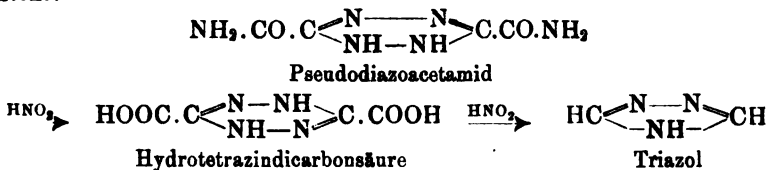
stofffreie 1.2.4.5-Tetrazin, $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \text{CH}$, die unzersetzt sublimierende Stammsubstanz aller bimolekularen Umwandlungsproducte des Diazoessigesters. Die nähere Untersuchung hierüber ist bereits in Angriff genommen.

Nach den vorstehenden Ausführungen sind alle Glieder der dreifachen, bimolekularen Reihe des Diazo bzw. Isodiazo-Methans, sowie auch die durch Oxydation daraus hervorgehenden, tief rothen Verbindungen Abkömmlinge dieses Tetrazins und stehen somit in Beziehung zu den zuerst von Pinner¹⁾ aus Imidoäthern und Hydrazin erhaltenen und ausführlich untersuchten Hydrotetrazinen, Isodihydrotetrazinen und deren Oxydationsproducten, den Tetrazinen. Dieser Zusammenhang zeigt sich namentlich bei dem Uebergang der Hydroin die Isohydro-Tetrazine, sowie besonders deutlich bei der unter Stickstoffentwicklung und Hydrolyse erfolgenden Spaltung der Tetrazine. Pinner bezeichnet den Ring $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{N} \end{array} \text{CH}$, also das Hantzsch'sche Hydrotetrazin oder Bisiodiazomethan, als Isodihydrotetrazin und den Ring $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \text{NH} - \text{NH} \end{array} \text{CH}$, das noch unbekannte Pseudodiazo-methan, als Dihydrotetrazin.

Pinner fand, dass Diphenyldihydrotetrazin beim Kochen mit Säuren in Diphenylisodihydrotetrazin übergeht, und letzteres weiter mit salpetriger Säure in Diphenyltriazolnitrat verwandelt wird, entsprechend dem Schema:



Ebenso entsteht nach Silberrad²⁾ aus Pseudodiazoacetamid direct beim Behandeln mit salpetriger Säure Triazolnitrat, wobei intermediär wohl zunächst unter dem Einfluss der Säure aus dem Pseudodiazo-methanring der Pinner'sche Isodihydrotetrazinring entsteht:

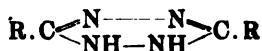


¹⁾ Diese Berichte 26, II, 2126 [1893]; 27, I, 984, III, 3273 [1894]; 28, I, 465 [1895]. Ann. d. Chem. 297, 221; 298, 1 [1897].

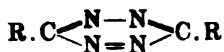
²⁾ Journ. chem. Soc. 81, 602 [1902].

Von der als Zwischenproduct angenommenen Hydrotetrazindicarbonsäure haben bereits Hantzsch und Silberrad¹⁾ gezeigt, dass dieselbe mit salpetriger Säure Triazolniträt liefert.

Von den Dihydrotetrazinen und ihren Oxydationsproducten, den Tetrazinen, schreibt Pinner²⁾: »Die Dihydrotetrazine



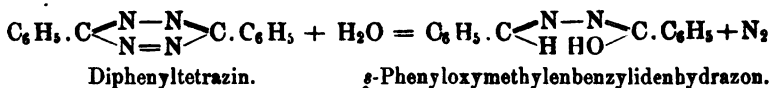
erweisen sich als echte Hydrazoverbindungen. Schon durch den Sauerstoff der Luft, ebenso durch alle Oxydationsmittel verlieren sie leicht 2 H und gehen in ihre Azoderivate, die Tetrazine



über. Sie selber besitzen durchgängig gelbröthliche Färbung, während die Tetrazine sich durch tiefe scharlach- bis blauröthe Färbung auszeichnen. Dementsprechend lässt sich das gelbe Pseudodiazoacetamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, als Hydrazoverbindung

leicht mit salpetriger Säure zur früher beschriebenen, blauröthen Azoverbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{N} \text{=} \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OO} \cdot \text{NH}_2$ oxydiren.

Besonders überraschend zeigt sich die Analogie zwischen dem aus Pseudodiazoacetamid gewonnenen Azokörper einerseits und den von Pinner erhaltenen Tetrazinverbindungen andererseits bei der Hydrolyse. So fand Pinner, dass Diphenyltetrazin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Stickstoffentwicklung eine bei 206° schmelzende Verbindung liefert, welche er als *s*-Phenylloxymethylenbenzylidenhydrazin anspricht. Pinner formulirt den Vorgang folgendermaassen³⁾:



Die Verbindung wäre danach isomer mit Benzalbenzhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist aber jedenfalls auf Grund aller ihrer Eigenschaften — Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkalien und Unlöslichkeit in Säuren — mit letzterem identisch, eine Vermuthung, welche zuerst von Bamberger⁴⁾ ausgesprochen worden ist.

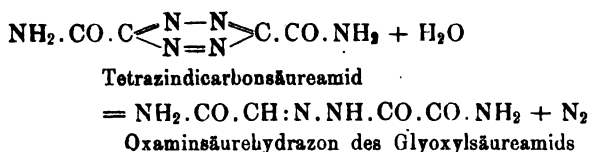
¹⁾ Diese Berichte 33, 85 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 297, 236 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. 297, 265 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3197, Anm. [1900].

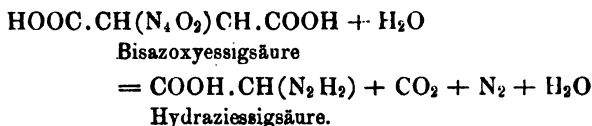
Analog zerfällt unser Tetrazindicarbonsäureamid im Sinne der Gleichung:



in Stickstoff und das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids. Also auch hierbei entsteht neben einem Molekül Stickstoff ein echtes Hydrazon.

Die glatte Aufspaltung des Tetrazindicarbonsäureamids in Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids und Stickstoff, sowie die Identität der angeblichen Bisazoxyessigsäure mit Tetrazindicarbonsäure erweckten unseren Zweifel, ob die Hydrolyse der Letzteren nicht in gleichem Sinne verlaufen würde. Nach Hantzsch und Lehmann giebt Bisazoxyessigsäure beim Zersetzen mit Wasser neben einem Molekül

Stickstoff Hydrasiessigsäure¹⁾, $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$, und Kohlensäure im Sinne der Gleichung:



Die so gewonnene Hydrasiessigsäure enthält ein halbes Molekül Wasser, entsprechend der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Dieselbe musste mit Säuren glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfallen, analog dem von Jay und Curtius²⁾ aus Diazoessigester durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge erhaltenen Natriumsalz,

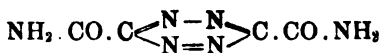


Hantzsch und Lehmann erhielten indessen aus ihrer Säure keine Glyoxylsäure, sondern nur Oxalsäure.

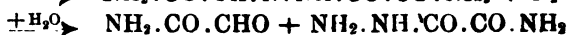
Unsere vorläufige Prüfung ergab, dass die Hydrolyse der sogenannten Bisazoxyessigsäure, der Tetrazindicarbonsäure, in genau gleichem Sinne verläuft, wie der eben beschriebene Zerfall des Tetrazindicarbonsäureamids:

¹⁾ Diese Berichte 33, III, 3680 [1900].

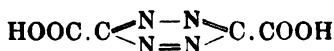
²⁾ Diese Berichte 27, I, 775 [1894].



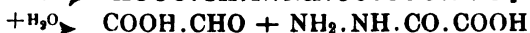
Tetrazindicarbonsäureamid



Glyoxylsäureamid Oxaminsäurehydrazid
(Semioxamazid)



Tetrazindicarbonsäure



Glyoxylsäure Hydrazinooxalsäure.

Eine derartige Hydrazinooxalsäure kann natürlich bei der Spaltung mit Säuren neben Hydrazin nur Oxalsäure liefern. In dem Filtrat der Hydrazinooxalsäure musste sich dagegen Glyoxylsäure nachweisen lassen. In der That ergab sich, dass Tetrazindicarbonsäure beim Digeriren mit Wasser im Sinne obiger Gleichung zerfällt. Der beim Erkalten der Lösung entstehende Niederschlag ist keine Hydrazinooxalsäure, $\begin{array}{c} \text{HN} \\ \text{HN} \end{array} \text{CH} \cdot \text{COOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, sondern Hydrazinooxalsäure,

$\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$. Das Filtrat von letzterer gab mit salzsaurem Phenylhydrazin bei 40° alsbald das erwartete Glyoxylsäurephenylhydrazon, $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Hydrazinooxalsäure wurde ferner in Form ihrer Benzalverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ charakterisirt und ergab bei der Spaltung in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Hantzsch und Lehmann¹⁾ neben Hydrazin Oxalsäure.

Ein zum Vergleich nach dem Verfahren von Jay und Curtius aus Diazoessigester dargestelltes Präparat von echtem hydraziessigsaurem Silber spaltete sich mit Säuren glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure, ohne Bildung von Oxalsäure. Dasselbe war ferner entsprechend den früheren Angaben sehr lichtempfindlich, während hydrazinooxalsaures Silber lichtbeständig²⁾ ist.

Dass Hantzsch und Lehmann beim Behandeln ihres vermeintlichen Hydraziessigesters mit Quecksilberoxyd nach dem Verfahren von Curtius und Lang³⁾ Diazoessigester erhielten, dürfte wohl auch auf einem Irrthum beruhen, desgleichen ihre Beobachtung, nach welcher sowohl Bisdiazoessigsäure, als auch die sogenannte Bisazoxyessigsäure

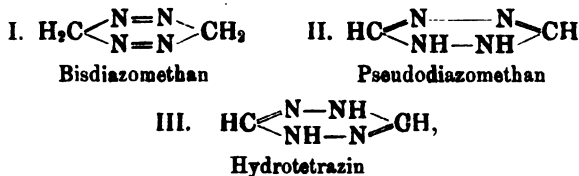
¹⁾ Diese Berichte 33, 3684 [1900].

²⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte 33, 3682 [1900].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 559 [1891].

bei der Reduction mit Natriumamalgam quantitativ Hydrazinessigsäure liefern. Eine nähere, bereits in Angriff genommene Untersuchung dürfte auch hierüber Klarheit bringen.

Die Abkömmlinge der drei Reihen isomerer bimolekularer Umwandlungsproducte des Diazoessigesters:



sowie die durch Oxydation der Glieder der Reihe I und II entstehenden, mit einander identischen Verbindungen $\text{R.C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{---} \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N}=\text{N} \diagup \end{array} \text{C.R}$ geben bei der Hydrolyse sämtlich Hydrazin.

Bisdiazoessigsäure zerfällt bekanntlich in zwei Moleküle Hydrazin und Oxalsäure (bzw. Kohlensäure und Ameisensäure); wahrscheinlich tritt hierbei eine vorherige Umwandlung von Ring I in Ring III ein:



Hantzsch und Silberrad¹⁾ haben in der That beobachtet, dass Bisdiazomethan mit alkoholischer Salzsäure in obigem Sinne in Hydrotetrazin übergeführt werden kann. Letzteres soll indessen nach ihren Angaben selbst bei anhaltendem Kochen mit Säuren kein Hydrazin liefern, sondern in Ammoniak und Blausäure zerfallen. Unsere neuen Versuche ergaben, dass durch Erhitzen von Bisdiazoessigsäure erhaltenes Hydrotetrazin mit concentrirter Salzsäure bei 140° glatt Hydrazinhydrochlorid liefert, eine Beobachtung, welche auch mit den späteren Angaben von Hantzsch und Lehmann²⁾ übereinstimmt.

Ganz anders verläuft die Hydrolyse bei dem der Reihe II angehöri gen Pseudodiazoacetamid, sowie bei den mit einander identischen Oxydationsproducten der Reihe I und II, welch' letztere den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Ring $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{---} \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N}=\text{N} \diagup \end{array} \text{CH}$ enthalten. Beide Körperklassen liefern unter Austritt von zwei Stickstoffatomen nur ein Molekül Hydrazin. In beiden Fällen verschwindet aber, wie früher gezeigt, beim Kochen mit Säuren das zunächst entstehende Hydrazin mehr oder weniger rasch unter Reduction zu Ammoniak und Oxydation der Glyoxylsäure zu Oxalsäure.

¹⁾ Diese Berichte 33, 80 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 2509 [1901].

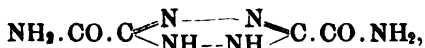
Bei der Spaltung der Bisdiaoessigsäure dagegen verschwindet das Hydrazin nicht, da hierbei nach Obigem keine Glyoxylsäure, sondern Oxalsäure (bezw. Kohlensäure und Ameisensäure) entetehen.

Die Farbe der bimolekularen Umwandlungsproducte des Diazoessigesters steht im Zusammenhang mit der Art, Anzahl und Stellung der im Ring enthaltenen Chromophore. Der Ring des Hydrotetrazins liefert farblose Derivate, da er zweimal das schwache Chromophor $-\text{CH}=\text{N}-$, aber getrennt durch je eine Imidogruppe, enthält:

$\text{HC} \begin{array}{c} \text{N}-\text{NH} \\ \text{NH}-\text{N} \end{array} \text{CH}$. Der Bisdiazomethanring $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}_2$ enthält zwei stark chromophore Azogruppen $-\text{N}=\text{N}-$; dementsprechend sind seine Abkömmlinge gelb bis orangeroth.

Im Pseudodiazoacetamid sind dieselben schwachen Chromophore $-\text{CH}=\text{N}-$ wie im Hydrotetrazinring enthalten; gleichwohl ist die Substanz im Gegensatz zu dem farblosen Hydrotetrazin gelb, entsprechend der unmittelbaren Verknüpfung der chromophoren Gruppen $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CH}$. Die Stammsubstanz der ganzen Gruppe endlich, das tief carminrothe Tetrazin $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}$ und die purpurvioletten Salze seiner Dicarbonsäure enthalten drei Chromophore, nämlich zwei $-\text{CH}=\text{N}-$ und eine Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ direct mit einander vereinigt.

Aus der Reihe des Pseudodiazomethans ist, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, bis jetzt nur ein Derivat, das Pseudodiazoacetamid, das Amid der entsprechenden Dicarbonsäure,

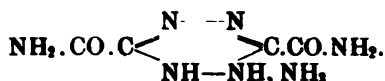


bekannt. Dasselbe entsteht unter geeigneten Bedingungen durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigester. Dass bei der analogen Reaction zwischen Diazoessigester und Alkali neben Bisdiaoessigsäure und Hydrotetrazindicarbonsäure auch die dritte, die zum Pseudodiazoacetamid gehörige Säure entsteht, ist nach folgenden Beobachtungen sehr wahrscheinlich. Für Pseudodiazoacetamid ist besonders charakteristisch das Verschwinden des bei der Hydrolyse primär entstehenden Hydrazins, sowie seine leichte Zersetzlichkeit beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff. Beim Umkrystallisiren von roher Bisdiaoessigsäure beobachtet man aber stets eine äusserst lebhaft Gasentwicklung, die, wie wir glauben, von einem Zerfall beigemengter Pseudodiazoessigsäure herrührt, da reine Bisdiaoessigsäure beim Erwärmen mit Wasser völlig beständig ist. Die bei der Darstellung der Bisdiaoessigsäure aus ihrem Kaliumsalz durch Schwefelsäure erhaltene saure Mutterlauge giebt dem entsprechend mit Benzaldehyd in der Kälte reichliche Mengen Benzalazin; nach längerem

Kochen der Lösung dagegen lässt sich mit Benzaldehyd keine Spur Hydrazin mehr nachweisen. Indessen ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, die Pseudodiazooessigsäure in anderer Gestalt als in der ihres Amids zu fassen. Nach den Beobachtungen von Curtius und Thompson¹⁾ dürfte dem von Hantzsch und Lehmann²⁾ erhaltenen, leicht zersetzlichen Isodiazooessigester kaum die angenommene monomolekulare Formel entsprechen. Vielleicht liegt in ihm der Ester der Pseudodiazooessigsäure vor.

Experimentelles.

Pseudodiazooacetamid-ammonium,



20 g reiner, mit Baryt destillirter Diazooessigester werden mit 60 ccm flüssigem Ammoniak in eine Volhard'sche Bombe eingeschmolzen und darauf durch Schütteln des Rohres gut mit einander vermischt. Nach zwölfstündigem Stehen der tiefgelben Flüssigkeit bei Zimmertemperatur beginnt am Boden der Röhre die Ausscheidung rothgelber, glänzender Blättchen von Bisdiazooacetamid. Nach weiteren 24 Stdn. beginnt die Krystallisation des citronengelben Ammoniumsalzes des Pseudodiazooacetamids. Die Abscheidung desselben geht von der Oberfläche der Flüssigkeit aus und erfolgt bei einer Erschütterung der Bombe so rasch, dass ein feiner Goldregen von Krystallen niederfällt. Nach 4-tägigem Stehen ist fast der ganze Bombeninhalt zu einer hellgelben Masse erstarrt. Die Menge der grossen, rothgelben Krystalle von Bisdiazooacetamid nimmt nur wenig zu. Die stark gekühlte Röhre zeigt beim Oeffnen keinen Druck. Die Mutterlange wird abgossen, die Krystallmasse auf ein Filter gebracht und zuerst mit Aether, dann mit ca. 30° warmem, absolutem Alkohol gut ausgewaschen. Der Aether bleibt dabei vollständig farblos, es ist also keine Spur unveränderter Diazooessigester mehr vorhanden. Der zum Auswaschen benutzte Alkohol färbt sich schwach gelb und hinterlässt beim Verdunsten nur sehr wenig gelben Rückstand, der gegen 120° schmilzt und wahrscheinlich ein Gemisch von Pseudodiazooacetamidammonium, Schmp. 155°, und Diazooacetamid, Schmp. 112°, ist. Zur Trennung des Pseudodiazooacetamidammoniums von dem beigemengten Bisdiazooacetamid wird das Gemisch im Scheidetrichter mit kaltem, absolutem Alkohol aufgeschlämmt. Die derben Krystalle des Bisdiazooacetamids setzen sich rasch zu Boden und können leicht durch

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 34, 2514 [1901].

Öffnen des Hahnes entfernt werden. Nach drei- bis vier-maliger Wiederholung dieser Operation ist die Trennung vollkommen, wie man sich leicht mikroskopisch überzeugen kann.

Das in Alkohol suspendirte Pseudodiazoacetamidammonium wird abgesaugt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 13—14 g, entsprechend 80—85 pCt.

Pseudodiazoacetamidammonium schmilzt bei 154—155°.

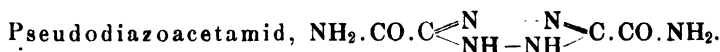
Unter dem Mikroskop ist keine deutliche Krystallform zu erkennen. Die Substanz unterscheidet sich also wesentlich von dem in schönen, rechteckigen Blättchen krystallisirenden Bisdiazoacetamid. Die frühere Angabe¹⁾, wonach Pseudodiazoacetamid, unter dem Mikroskop betrachtet, aus sehr kleinen, quadratischen Blättchen besteht, ist dementsprechend zu corrigiren. Beim Aufliessenlassen der rothen Gase aus Salpetersäure und arseniger Säure verpufft das Salz.

Das Ammoniumsalz enthält übereinstimmend mit Silberrad²⁾ nur $\frac{1}{2}$ Mol. Ammoniak.

0.1008 g Sbst.: 47.0 ccm N (22°, 752 mm) (nach Dumas). — 0.1013 g Sbst.: 46.4 ccm N (21°, 762 mm) (nach Dumas). — 0.1083 g Sbst.: 49.0 ccm N (20°, 761 mm) (nach Dumas).

$C_4H_9O_2N_7$. Ber. N 52.40. Gef. N 52.25, 52.29, 51.84.

Pseudodiazoacetamidammonium wird im Sonnenlicht farblos, zugleich sublimirt eine weisse, alkalisch reagirende Substanz, die noch nicht näher untersucht wurde. Bei mehrtägigem Erhitzen des Ammoniumsalzes im Benzolbade auf 75° beobachtet man wohl einen Gewichtsverlust, aber keine wesentliche Aenderung der Farbe. 4 g Substanz, im Wasserbade auf 100° erhitzt, verpufften plötzlich unter starker Russbildung.



45 g Pseudodiazoacetamidammonium aus der Bombe, also noch vermischt mit Bisdiazoacetamid, werden mit 500 ccm Wasser von 50° übergossen, kräftig geschüttelt und filtrirt. Der Rückstand wird mit 50 ccm Wasser von 50° fein zerrieben und durch weitere 50 ccm Wasser das Ammoniumsalz gelöst; Bisdiazoacetamid bleibt ungelöst. Letzteres wird abfiltrirt und das Filtrat zu dem einstweilen stark gekühlten ersten Filtrat hinzugefügt. Beim Ansäuern mit Eisessig fällt das Pseudodiazoacetamid als schweres, feurig-gelbes Pulver aus. Nach einstündigem Stehen wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuumexsiccator über Kali getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1289 [1885].

²⁾ Journ. chem. Soc. 81, 601 [1902].

Die Eigenschaften des Pseudodiazoacetamids sind schon früher von Curtius¹⁾ beschrieben worden. Ausbeute 29.6 g.

0.1842 g Sbst.: 0.1929 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.0835 g Sbst.: 36.0 ccm N (21°, 762 mm) (nach Dumas). — 0.1003 g Sbst.: 43.5 ccm N (21°, 755 mm) (nach Dumas). — 0.0998 g Sbst.: 43.4 ccm N (23°, 754 mm) (nach Dumas).

C₄H₆O₂N₆. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.40.

Gef. » 28.56, » 4.05, » 49.22, 49.04, 48.62.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Bisdiazoacetamid wurde fein pulverisirt, zur Entfernung beigemengter Spuren von Pseudodiazoacetamidammonium nochmals mit heissem Wasser digerirt, abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und zur Analyse im Vacuum-exsiccator getrocknet.

0.2018 g Sbst.: 0.2091 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 43.6 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

C₄H₆O₂N₆. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.40.

Gef. » 28.26, » 3.76, » 49.65.

Zersetzung von Pseudodiazoacetamid durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren.

Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Für die Stickstoffbestimmung auf nassem Wege wurde nachstehender Apparat angewandt: Ein Rundkölbchen mit flachem Boden von etwa 50 ccm Inhalt war durch einen doppeldurchbohrten Gummistopfen einerseits mit einem Kreussler'schen Kohlensäureapparat, andererseits mit einem Rückflusskühler, der an ein Schiff'sches Azotometer angeschlossen war, verbunden. Die Bestimmung wurde folgendermaassen ausgeführt: Die Substanz wurde in einem kleinen Glaseimerchen abgewogen und mit einer Pincette vorsichtig in das Rundkölbchen gebracht, in welchem sich etwa 10 ccm Säure oder Wasser befanden. Nun wurde letzteres, ohne dass das Eimerchen umfiel, über den Gummistopfen geschoben, und hierauf mit Kohlensäure die Luft aus dem Apparat verdrängt. Dann wurde das Eimerchen durch Schütteln des Rundkölbchens umgeworfen und letzteres erhitzt. Als die Gasentwicklung zu Ende war, wurde wieder Kohlensäure durchgeleitet und sonst wie bei einer gewöhnlichen Dumas'schen Stickstoffbestimmung verfahren.

Zur Bestimmung der Kohlensäure auf nassem Wege wurde anstatt eines Kohlensäurestromes ein kohlensäurefreier Luftstrom und an Stelle des Schiff'schen Azotometers eine Flasche mit Barytwasser verwendet und die Kohlensäure als kohlensaures Baryum zur Wägung gebracht.

0.1519 g Sbst.: 22.2 ccm N (21.5°, 762 mm) (mit 10 ccm H₂SO₄, spec. Gew. 1.12). — 0.1513 g Sbst.: 22.1 ccm N (21.5°, 762 mm) (mit 10 ccm HCl, spec. Gew. 1.1). — 0.3258 g Sbst.: 47.4 ccm N (21°, 758 mm) (mit 20 ccm H₂SO₄, spec. Gew. 1.12). — 0.5111 g Sbst.: 70.5 ccm N (21°, 762 mm) (mit 30 ccm dest. H₂O).

¹⁾ Diese Berichte 18, 1289 [1885].

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. für 1 Mol. N 16.46.

Gef. » 16.64, 16.58, 16.51, 15.75.

Die gelben Lösungen werden vollständig entfärbt, bei längerem Kochen werden dieselben wieder etwas röthlich. Beim Schütteln der gekochten Lösungen mit Benzaldehyd erhält man Benzalazin vom Schmp. 93°.

Bestimmung des als Hydrazin abgespaltenen Stickstoffs.

0.5100 g Pseudodiazooacetamid wurden $\frac{3}{4}$ Stdn. mit verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.12 unter Rückfluss gekocht. In der mit Wasser verdünnten Lösung konnte mit Benzaldehyd keine Spur Hydrazin als Benzalazin nachgewiesen werden.

Controllversuch mit Bisdiazooessigsäure:

0.7271 g reine Bisdiazooessigsäure wurden 6 Stdn. mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.12 gekocht, verdünnt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Erhalten wurden 1.500 g Benzalazin.

$C_4H_4O_4N_4$. Ber. N₄ 26.92. Gef. N₄ 27.77.

Also wird aller Stickstoff als Hydrazin abgespalten und das gebildete Hydrazin nicht weiter verändert.

Da beim ersten Versuch das Hydrazin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verschwunden war, wurde Pseudodiazooacetamid bis zur Entfärbung mit Wasser erwärmt, dann Benzaldehyd zugefügt. Nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure begann die Abscheidung von Benzalazin.

0.5111 g Sbst.: 0.5721 g Benzalazin. — 0.5117 g Sbst.: 0.5558 g Benzalazin (es wurde mit ganz verdünnter Schwefelsäure bis eben zur Entfärbung der Flüssigkeit erwärmt).

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. N₂ 16.46. Gef. N₂ 15.06, 14.62.

Bestimmung von Kohlensäure und Oxalsäure.

Beim Kochen von Pseudodiazooacetamid mit reinem Wasser erhält man keine Spur Kohlensäure. In der Lösung kann keine Oxalsäure nachgewiesen werden.

0.3128 g Pseudodiazooacetamid gaben beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 0.3720 g Baryumcarbonat. Die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Essigsäure wieder angesäuert. Auf Zusatz von Chlorcalcium fiel oxalsaures Calcium aus, das als CaO gewogen wurde. Erhalten 0.1011 g CaO.

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. 1 Atom C 7.06, 2C 14.12.

Gef. als $BaCO_3$ » 7.22, als CaO » 13.85.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt des Pseudodiazooacetamids beträgt 28.28 pCt.; erhalten wurden aber in Form von $BaCO_3$ und CaC_2O_4 bezw. CaO zusammen nur 21.07 pCt. Der noch fehlende Rest von 7.16 pCt. muss in Form von Ameisensäure vorhanden sein.

Azin des Glyoxylsäureamids,
 $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

8 g Pseudodiazoacetamid werden in 4 Portionen à 2 g mit je 80 ccm Wasser auf ungefähr 60–70° erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Beim Abkühlen fällt das Azin in feinen Nadelchen aus. Nach einstündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Hierbei tritt unter Violettfärbung der Lösung geringe Zersetzung ein. Zur Analyse wurde im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbente 1.2 g. Das Azin des Glyoxylsäureamids ist schwach gelb gefärbt; Schmp. 202°. Die Substanz krystallisiert in mikroskopisch kleinen, lebhaft doppelbrechenden, langgestreckten Prismen mit schräg abgeschnittenen Enden. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von etwa 3°. Das Azin ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem dagegen leichter löslich. In Alkohol oder Aether ist es unlöslich. Durch Säuren, sogar schon durch Essigsäure, wird es leicht, schon in Kälte, in der Hydrazin und Glyoxylsäureamid gespalten.

0.2011 g Sbst.: 0.2494 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.1941 g Sbst.: 69.45 ccm N (25°, 753 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 33.80, H 4.25, N 39.40.

Gef. » 33.82, » 4.38, » 39.53.

Umwandlung von Pseudodiazoacetamid in Bisdiazoacetamid.

I. Mit concentrirter Natronlauge in der Wärme.

Beim Eintragen von 1.5 g Pseudodiazoacetamid in eine Lösung von 5 g Natronlauge in 2 g Wasser wurde unter Ammoniakentwicklung ein braungelber Brei erhalten, der beim Erwärmen erstarrte. Die Mischung wurde mit Alkohol durchgeschüttelt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Rückstand hinterliess beim Behandeln mit heissem Wasser eine gelbe, in Wasser unlösliche Substanz. Diese gab beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak, färbte sich beim Betupfen mit concentrirter Salpetersäure roth, zeigte keinen Schmelzpunkt und erwies sich als völlig identisch mit Bisdiazoacetamid.

0.1503 g Sbst.: 66.0 ccm N (22°, 750 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. N 49.40. Gef. N 49.07.

Das so erhaltene Bisdiazoacetamid liess sich mit Natronlauge zu bisdiazoessigsäurem Natrium verseifen; die alkalische Lösung schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure reine Bisdiazoessigsäure vom Schmp. 150–156° ab.

Das alkalische Filtrat vom erhaltenen Bisdiazoacetamid gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure gleichfalls Bisdiazoessigsäure mit ihren bekannten Eigenschaften.

II. Mit verdünnter Natronlauge in der Kälte.

Eine Suspension von 1 g Pseudodiazoacetamid in 120 ccm Wasser wurde tropfenweise mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung versetzt. Nach 15-stündigem Stehen schieden sich die gelben, mikroskopischen, rechteckigen Täfelchen von Bisdiazoacetamid ab.

0.1077 g Sbst.: 47.4 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. N 49.40. Gef. N 49.52.

III. Mit verdünntem Ammoniak in der Wärme.

Ebenso wie Natronlauge, erzeugte auch wässriges Ammoniak beim Erwärmen aus Pseudodiazoacetamid reines Bisdiazoacetamid.

Spaltung des Azins des Glyoxylsäureamids in Hydrazin und Glyoxylsäureamid.

0.28 g Azin wurden in 10 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst. Eine Probe der Lösung gab mit Benzaldehyd reichliche Mengen von Benzalazin vom Schmp. 93°. Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde hierauf mit 0.7 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1 g Natriumacetat versetzt. Nach mehrtägigem Stehen schied sich das Phenylhydrazon in feinen Nadeln ab. Schmp. 179—180°. Grössere Mengen des Phenylhydrazons erhält man leicht auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu der essigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Pseudodiazoacetamids. Aus dieser Mischung krystallisierte nach einigen Tagen das Phenylhydrazon in centimetergrossen, gelbbraunen Tafeln aus. Dieselben krystallisieren aus heissem Wasser in doppelbrechenden, feinen, rhombischen Blättchen.

0.1524 g Sbst.: 0.3293 g CO_2 , 0.0738 g H_2O . — 0.1895 g Sbst.: 43.9 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

$C_8H_9ON_3$. Ber. C 58.89, H 5.52, N 25.76.

Gef. » 58.93, » 5.42, » 25.47.

Die erhaltene Substanz zeigte alle Eigenschaften des bereits von Krückeberg¹⁾ auf ganz anderem Weg gewonnenen Phenylhydrazons des Glyoxylsäureamids.

Bei längerem Kochen des Azins mit verdünnter Salzsäure verschwindet das zunächst entstandene Hydrazin in derselben Weise, wie dies früher für die gleiche Behandlung des Pseudodiazoacetamids erwähnt wurde. Dabei werden vier Moleküle Ammoniak erhalten, wie sich aus folgender Bestimmung ergibt:

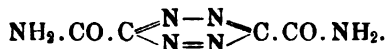
1 g Azin gaben, mit 50 ccm verdünnter Salzsäure $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, neben Kohlensäure auch Spuren von Blausäure. Aus der salzsauren Lösung

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 334 [1894].

wurde nach dem Uebersättigen mit Natronlauge das entstandene Ammoniak abdestillirt und als Chlorammonium zur Wägung gebracht.

Ber. für 4 Mol. NH_3 1.5 g NH_4Cl . Gef. 1.3 g NH_4Cl .

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid,



I. Aus Pseudodiazoacetamid.

17 g (1 Mol.) Pseudodiazoacetamid werden in 350 ccm Wasser suspendirt und bis zur vollständigen Lösung Ammoniak zugesetzt, hierauf 29 g (4 Mol.) festes Natriumnitrit eingetragen und gut gekühlt. Beim Ansäuern mit Eisessig färbt sich die Flüssigkeit roth, und nach einiger Zeit fällt ein braunrother, schwerer Niederschlag aus. Letzterer wird nach einstündigem Stehen des Gemisches bei 0° abgesaugt und zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 15.2 g.

0.1692 g Sbst.: 0.1765 g CO_2 , 0.0429 g H_2O . — 0.1651 g Sbst.: 0.1712 g CO_2 , 0.0463 g H_2O . — 0.1102 g Sbst.: 48.6 ccm N (21°, 752 mm) (nach Dumas). — 0.1302 g Sbst.: 57.2 ccm (23°, 753 mm) (nach Dumas). — 0.1263 g Sbst.: 55.0 mm N (21°, 752 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 28.57, H 2.38, N 50.00.

Gef. » 28.45, 28.28, » 2.83, 3.13, » 49.64, 49.04, 49.08.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid besitzt eine leuchtend blau-rote Farbe. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; die Analysen mussten daher mit dem Rohproduct ausgeführt werden. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz gegen 210° braun, wird gegen 280° fast schwarz und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren löst sich das Amid unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung auf. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbe Verbindung aus; der entwickelte Stickstoff wurde, wie oben beschrieben, quantitativ bestimmt.

0.3211 g Sbst.: 44.2 ccm N (21°, 748 mm) (10 Min. mit 45 ccm H_2O gekocht). — 0.4902 g Sbst.: 61.5 ccm N (19°, 749 mm) (15 Min. mit 50 ccm H_2O gekocht). — 0.1020 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 754.5 mm) (10 Min. mit 25 ccm H_2O gekocht).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. für 1 Mol. N 16.66, Gef. N 15.42, 14.21, 15.40.

II. Aus Bisdiazoacetamid.

3 g Bisdiazoacetamid wurden fein gepulvert und unter guter Kühlung mit 8 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen. Das Amid färbt sich dabei sofort carminroth. Nach halbständigem Stehen wurde die Mischung mit 50 ccm Wasser versetzt, abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Erhalten 2.7 g.

0.2881 g Sbst.: 0.2470 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1496 g Sbst.: 66.3 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

C₄H₄O₂N₆. Ber. C 28.57, H 2.38, N 50.00.

Gef. » 28.29, » 2.78, » 49.86.

Das so erhaltene Tetrazindicarbonsäureamid gab beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung genau die gleichen Umwandlungsproducte, wie die aus Pseudodiazoacetamid dargestellte Verbindung.

Reduction von Tetrazin-dicarbonsäureamid zu Bisdiazoacetamid.

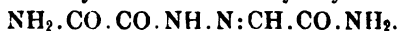
Tetrazindicarbonsäureamid lässt sich mit Schwefelwasserstoff glatt zu Bisdiazoacetamid reduciren, wie dies Hantzsch und Lehmann¹⁾ bereits bei der entsprechenden freien Säure, der sogenannten Bisazoxyessigsäure, gezeigt haben.

1 g Tetrazindicarbonsäureamid wurde in 100 ccm Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden der Rothfärbung eingeleitet. Der in Folge seiner feinen Vertheilung schwefelgelbe Niederschlag des entstandenen Bisdiazoacetamids wurde abgesaugt, zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet. Seine Menge betrug 0.8 g.

0.1106 g Sbst.: 48.5 ccm N (21°, 748.5 mm).

C₄H₆O₂N₆. Ber. N 49.4. Gef. N 49.15.

Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids.



7 g 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid wurden mit 500 ccm Wasser bis zur völligen Lösung und Entfärbung gekocht. Beim Abkühlen schied sich eine äusserst feinkrystallinische, hellgelbe Substanz aus. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Hellgelbes, feines Pulver, das in allen Lösungsmitteln, selbst in Wasser, fast unlöslich ist. Die Analysen mussten daher mit dem Rohproduct ausgeführt werden.

0.1402 g Sbst.: 0.1530 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.154 g Sbst.: 0.1681 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.1588 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 40.2 ccm N (22°, 760 mm) (nach Dumas).

C₄H₆O₃N₄. Ber. C 30.37, H 3.80, N 35.44.

Gef. » 29.76, 29.31, 29.46, » 4.54, 4.50, 4.45, » 35.19.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, färbt sich die Substanz gegen 270° braun, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3674 [1900].

Spaltung des Oxaminsäurehydrazons des Glyoxylsäureamids in Oxaminsäurehydrazid (Semioxamazid)¹⁾ und Glyoxylsäure.

3 g der gelben Verbindung wurden mit 250 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung gekocht und zu der heissen Lösung 2.5 g Benzaldehyd hinzugesetzt. Beim Erkalten schied sich ein weisses Benzalproduct ab, das abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Die im Vacuum getrocknete Verbindung wurde zur Entfernung geringer Mengen Benzalazin mit trockenem Aether ausgeschüttelt, filtrirt und im Vacuum getrocknet. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge Benzalazin vom Schmp. 93°. Zur Reinigung wurde das Benzalproduct in 25 ccm Eisessig gelöst und durch Eingiessen in 300 ccm kaltes Wasser wieder ausgefällt. Erhalten 1.2 g.

0.2018 g Sbst.: 0.2091 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1993 g Sbst.: 0.4025 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 28.6 ccm N (23°, 752 mm) (nach Dumas).

C₉H₉O₂N₃. Ber. C 56.54, H 4.72, N 21.99.
Gef. » 56.37, 55.08, » 4.99, 5.01, » 22.19.

Die Benzalverbindung zeigte alle von Kerp und Unger angegebenen Eigenschaften, so namentlich das charakteristische Verhalten beim Erhitzen: Eine Probe der Substanz schmilzt zuerst, unmittelbar darauf verwandelt sich die Schmelze explosionsartig in eine äusserst voluminöse, lockere Masse, die wie Sommerfäden aufsteigt und lange Zeit in der Luft schweben bleibt.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Benzalproduct in das gleichfalls bereits bekannte Chlorhydrat des Oxaminsäurehydrazids auf folgende Weise übergeführt:

Die Substanz wird mit concentrirter Salzsäure gut verrieben und die erhaltene Suspension zur Entfernung des Benzaldehyds einige Male mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Eindunsten der salzsauren Mischung im Vacuum hinterbleibt ein weisser, schön krystallinischer Rückstand. Derselbe war in Wasser spielend löslich und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2166 g Sbst.: 0.2320 g AgCl.

C₂H₆O₂N₃Cl. Ber. Cl 25.45. Gef. Cl 26.48.

Der Mehrgehalt von Chlor erklärt sich durch eine geringe Beimengung von Hydrazinhydrochlorid.

Durch Schütteln der wässrigen Lösung dieses Chlorhydrats mit Benzaldehyd wurde die oben beschriebene Benzalverbindung vom Schmp. 265° wieder zurückerhalten.

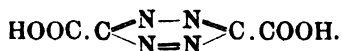
Nachweis der entstandenen Glyoxylsäure.

Eine Probe des Hydrazons ward mit ganz verdünnter Schwefelsäure einige Zeit auf etwa 40° erwärmt, nach einstündigem Stehen wurde vom Un-

¹⁾ W. Kerp und K. Unger, diese Berichte 30, 585 [1897].

gelösten abfiltrirt und das Filtrat mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Beim Erwärmen auf 40° färbt sich die Mischung zunächst gelb. Beim Reiben mit einem Glasstab entstand ein aus feinen Nadelchen bestehender, gelber Niederschlag. Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 142—143°. Eine Vergleichsprobe aus Glyoxylsäure und Phenylhydrazin schmolz ebenda.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäure,



Eine stark gekühlte Suspension von 4 g reiner krystallwasserhaltiger Bisdiazooessigsäure in 40 ccm Wasser wurde zuerst mit 12 ccm Eisessig und darauf tropfenweise mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Die Mischung färbte sich dunkelroth. Auf Zusatz von 150 ccm abs. Alkohol entstand ein zinnoberrother Niederschlag, der abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Nach der Analyse war nicht die freie Säure, sondern das Natriumsalz entstanden.

0.1505 g Sbst.: 34 ccm N (21°, 752 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}_2$. Ber. N 26.16. Gef. N 25.44.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd ergab nur noch einen Gehalt von 0.63 pCt. Wasserstoff, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass die Bisdiazooessigsäure 2 Wasserstoffatome bei der Oxydation verloren hat. Bisdiazooessigsäures Natrium enthält 0.96 pCt. Die gefundenen 0.63 pCt. Wasserstoff erklären sich durch den abnorm hohen Feuchtigkeitsgehalt der Luft während der letzten Wochen. Auch andere in dieser Zeit ausgeführte Analysen, sowie eine blinde Verbrennung ergaben ebenfalls regelmässig ca. $\frac{1}{2}$ pCt. Wasserstoff bezw. 0.005 g Wasser zu viel.

1.8 g des erhaltenen Natriumsalzes wurden in 20 ccm Wasser gelöst, auf etwa 60° erwärmt und darauf mit viel Alkohol versetzt. Der ausfallende blauviolette Niederschlag wurde zur Entfernung etwa anhaftender anorganischer Salze von neuem der gleichen Operation unterworfen. So wurden 1.4 g eines prachtvoll blauviolett gefärbten, krystallinischen Niederschlags erhalten, der zur Analyse im Vacuum getrocknet war.

0.1900 g Sbst.: 42.7 ccm N (20°, 748.5 mm) (nach Dumas). — 0.2334 g Sbst.: 0.1549 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}_2$. Ber. N 26.16, Na 21.49.

Gef. » 25.32, » 21.52.

Das Salz ist somit das neutrale Dinatriumsalz der Tetrazindicarbonssäure. Es ist in Wasser mit tiefrother Farbe spielend löslich. Beim Aufkochen dieser Lösung, ja sogar beim Erwärmen des festen Salzes mit Eisessig, tritt keine Veränderung ein.

Eine wässrige Lösung von 1.8 g Natriumsalz in 20 ccm Wasser wurde in einer Kältemischung gut gekühlt und mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Unter geringer Entwicklung von Kohlensäure fielen zarte, carminrothe, seidenglänzende Blättchen der freien Säure aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser und dann mit Alkohol gewaschen. Zur Entfernung anhaftender, anorganischer Salze wurde die Substanz mit Eiswasser verrieben und darauf von neuem abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. In Folge der beträchtlichen Löslichkeit der Säure in Wasser und Alkohol wurden nur 0.4 g reine Verbindung erhalten. Die vacuumtrockne Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1108 g Sbst.: 0.1168 g CO₂, 0.0185 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 53.1 ccm N (21°, 748.5 mm) (nach Dumas).

C₄H₂O₄N₄. Ber. C 28.23, H 1.17, N 32.94.
Gef. » 28.75, » 1.86, » 32.60.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure (nach Hantzsch und Lehmann.)

5 g reinste Bisdiazoessigsäure wurden mit gasförmiger, salpetersäurefreier, salpetriger Säure unter starker Eiskühlung solange behandelt, bis sich eine Probe klar in Wasser löste. Zur Entfernung überschüssiger salpetriger Säure wurde das Reactionsproduct zwei Tage lang im Vacuum über Kali stehen gelassen. Ausbeute 4.5 g.

Die Analysen von Proben verschiedener Darstellung gaben übereinstimmende, scharf auf die eben beschriebene, durch Fällung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure bereitete Tetrazindicarbonensäure stimmende Zahlen.

0.2732 g Sbst.: 77.8 ccm N (20°, 750 mm) (nach Dumas). — 0.2159 g Sbst.: 62.7 ccm N (20°, 753 mm) (nach Dumas).

C₄H₂O₄N₄. Ber. N 32.94. Gef. N 32.14, 32.91.

Zur weiteren Identificirung wurde die nach Hantzsch und Lehmann bereitete Säure mit Natriumacetatlösung erwärmt. Die tiefrothe Lösung wurde mit Alkohol versetzt, das abgeschiedene violette Natriumsalz abgesaugt, von neuem in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Das im Vacuum getrocknete Salz erwies sich durch Eigenschaften und Analyse als völlig identisch mit dem oben beschriebenen.

0.1231 g Sbst.: 28.4 ccm N (21°, 752 mm) (nach Dumas).

C₄O₄N₄Na₂. Ber. N 26.16. Gef. N 25.98.

Spaltung der 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäure
(Hydrazino-oxalsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$).

1.2 g Tetrazindicarbonssäure wurden nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ mit 24 ccm Wasser bei 28–30° bis zur Entfärbung digerirt. Beim starken Abkühlen schied sich ein feinkrystallinischer Niederschlag ab, die sogenannte Hydraziessigsäure. Derselbe wurde abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wurde zum Nachweis der darin enthaltenen Glyoxylsäure in der früher beschriebenen Weise mit salzsaurem Phenylhydrazin behandelt, dabei entstand ein reichlicher, gelber Niederschlag, der bis auf einen kleinen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Rückstand in kaltem Alkohol löslich war. Beim Verdunsten der gelben alkoholischen Lösung hinterblieb das charakteristische Phenylhydrazon der Glyoxylsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmolzen die feinen Nadeln bei 142–144°.

Da die Menge der erhaltenen Hydrazinooxalsäure zu einer einwandfreien Analyse nicht ausreichte, wurde dieselbe in Form ihrer Benzalverbindung charakterisirt. Zu diesem Zweck wurde die Säure in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Ammoniak gelöst und mit Benzaldehyd versetzt. Beim Ansäuern mit wenig Tropfen verdünnter Schwefelsäure fiel durch Schütteln sofort ein gelblichweisser Niederschlag der entstandenen Benzalverbindung aus. Derselbe wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann zur Entfernung geringer Mengen Benzoëssäure und Benzalazin mit Aether ausgewaschen. Beim Kochen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure entstand Benzaldehyd, der mit Hydrazinsulfatlösung als Benzalazin nachgewiesen wurde. In der schwefelsauren Lösung liess sich ferner einerseits mit Benzaldehyd die Anwesenheit von Hydrazin, andererseits mit Chlorcalcium nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und nachfolgendem Ansäuern mit Essigsäure Oxalsäure nachweisen.

Die Verschiedenheit der durch Spaltung der Tetrazindicarbonssäure mit Wasser erhaltenen Hydrazinooxalsäure von der wirklichen Hydraziessigsäure wurde endlich durch directen Vergleich bewiesen. Zu diesem Zweck wurde nach Jay und Curtius²⁾ Diazoessigester mit Eisenvitriol und Ammoniak zu hydraziessigsäurem Ammonium reducirt. Das Filtrat vom Eisenniederschlag wurde im Vacuum bei 40–50° eingeeengt und so zugleich das überschüssige Ammoniak entfernt. Aus der neutral reagirenden Lösung des Ammoniumsalzes wurde nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure mit Silbernitrat das früher beschriebene, im Gegensatz zum lichtbeständigen hydrazinooxalsäurem

¹⁾ Diese Berichte 33, 3680 [1900].

²⁾ Diese Berichte 27, 775 [1894].

Silber stark lichtempfindliche Silbersalz der Hydraziessigsäure gefällt. Dasselbe zerfiel beim Schütteln mit Salzsäure glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure, welche Letztere durch das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 142–144° nachgewiesen wurde; Oxalsäure war dabei nicht entstanden.

Heidelberg, 20. August 1906.

SONDERABDRUCK.

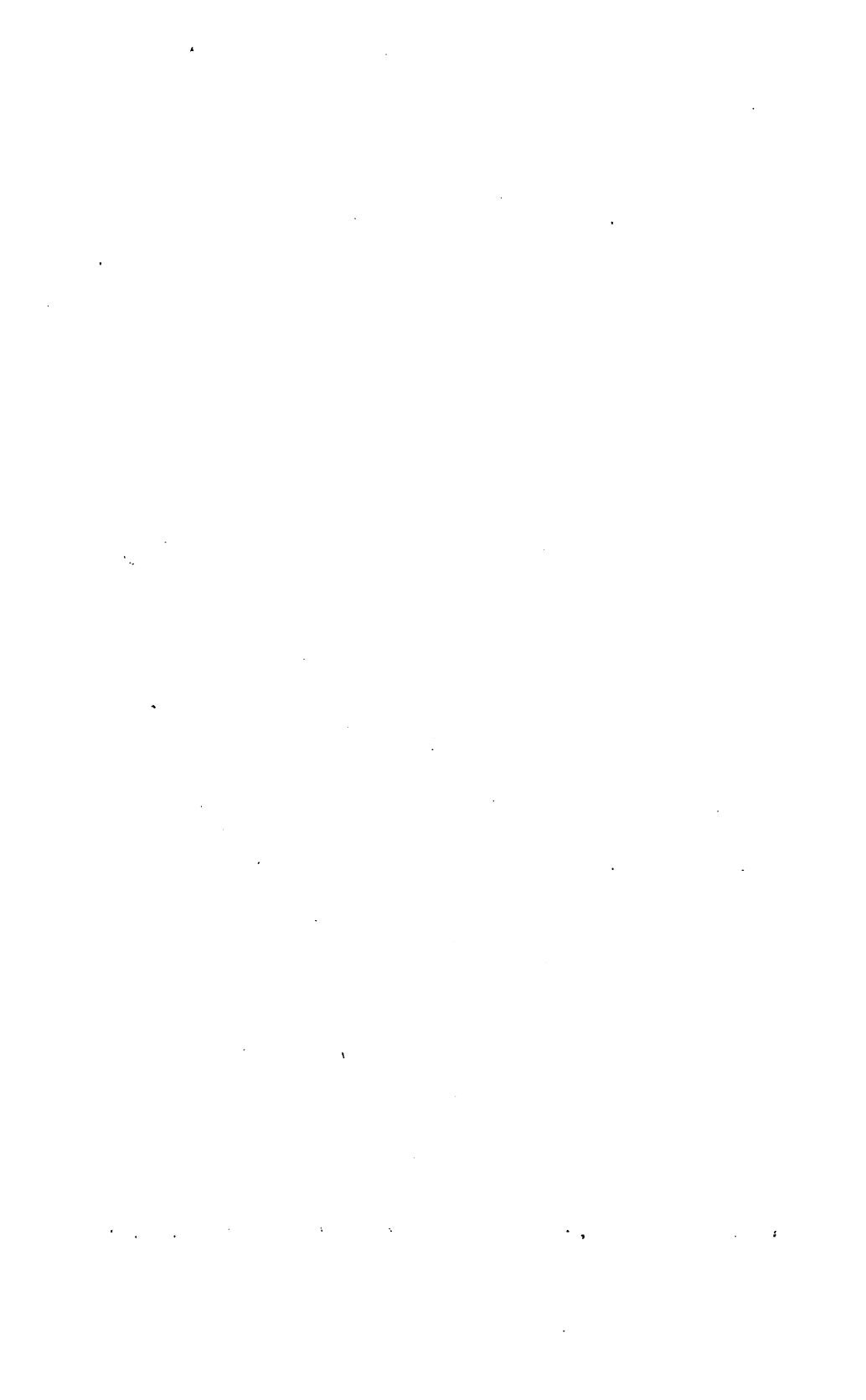
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXIX. HEFT 14.

6.

601. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Nachtrag zu unserer Abhandlung:
Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid.

BERLIN 1906.



601. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller
Nachtrag zu unserer Abhandlung:
Untersuchungen über das Pseudodiazacetamid¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. October 1906.)

In unserer Abhandlung über das Pseudodiazacetamid, welche wir bereits am 21. August an die Redaction abgesandt hatten, konnten wir nicht mehr Bezug nehmen auf die im Ferienheft erschienene Mittheilung von Carl Bülow²⁾: »Ueber das 1-*N* Amido-3,4-triazol (*N*-Amido- β , β' -pyrroldiazol), ein Beitrag zur Kenntniss des sogenannten *N*-Dihydotetrazins (Isobisdiazomethans, Trimethintriazimids).« Nachdem Bülow es wahrscheinlich gemacht hat, dass die bis dahin als Dihydotetrazin (Trimethintriazimid) und dessen Derivate angesprochenen Verbindungen als Amidotriazole aufzufassen sind, glauben wir eine weitergehende Betrachtung der Constitution des Bisdiazomethans und Pseudodiazacetamids, die wir erst in einer späteren Abhandlung im Anschluss an neues experimentelles Material zu geben gedachten, hier schon anstellen zu müssen.

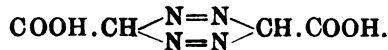
¹⁾ Diese Berichte 39, 3410 [1906]. ²⁾ Ebenda, 2618.

Wir haben in unserer vorhergehenden Abhandlung dem Bisdiazoacetamid die bekannte Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ gelassen und für das Pseudodiazoacetamid auf Grund der gefundenen hydrolytischen Spaltung und seines sonstigen Verhaltens die Constitutionsformel $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ aufgestellt. Wenn nach Bülow das aus der Bisdiazoessigsäure hervorgehende 1.4-Dihydrotetrazin, von der Formel $\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}$, wirklich ein *N*-Amidotriazol, $\text{NH}_2 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \right\rangle$, darstellt, so wäre zur Zeit keinem von den bimolekularen Umwandlungsproducten des Diazoessigesters mehr die Constitution eines Dihydrotetrazins im Sinne obiger Formel zuzuertheilen.

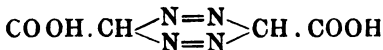
Wir glauben, darauf hinweisen zu müssen, dass eine Reihe von Erscheinungen, welche Pseudodiazoacetamid und Bisdiazoacetamid bzw. Bisdiazoessigsäure zeigen, darauf hindeuten, dass die Constitutionsformeln der beiden Körper besser im entgegengesetzten Sinne gebraucht werden. Darnach wäre Bisdiazoessigsäure



und Pseudodiazoessigsäure, deren Amid bisher allein bekannt ist,



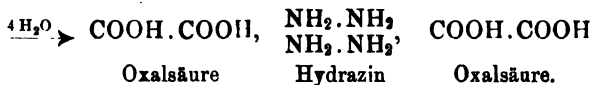
Zunächst ist zu bemerken, dass die bekannte Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure in je zwei Moleküle Hydrazin und Oxalsäure bzw. Ameisensäure und Kohlensäure nach der üblichen Formel streng genommen, wie man sich leicht überzeugen kann, nur möglich ist, wenn zuerst der Bisdiazomethanring in den 1.4-Dihydrotetrazinring sich umlagert: Letzterer kann erst bei der Hydrolyse Hydrazin geben.



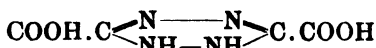
Bisdiazoessigsäure



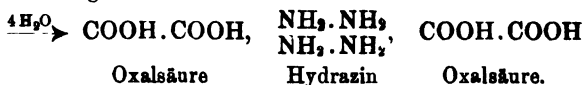
1.4-Dihydrotetrazindicarbonsäure



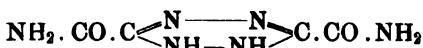
Eine unmittelbare Hydrolyse zu Hydrazin und Oxalsäure würde aber auch der unter der Constitution eines 1.2-Dihydropseudotetrazins als Pseudodiazoacetamid beschriebene Körper gestatten:



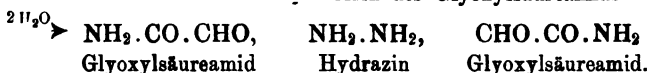
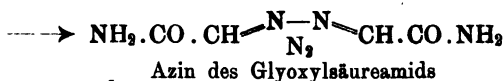
Pseudodiazoessigsäure



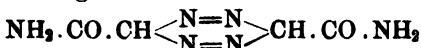
Bei der Hydrolyse des Pseudodiazoacetamids fanden wir aber, dass dasselbe sich schliesslich in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäureamid auflöst:



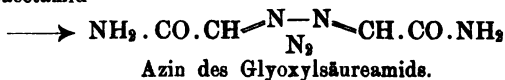
Pseudodiazoacetamid



Dieser Zerfall erklärt sich zweifellos ungezwungener, wenn man dem Pseudodiazoacetamid die übliche Formel eines Bisdiazomethanderivats giebt:



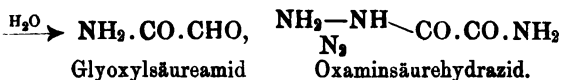
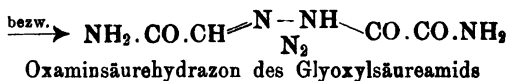
Pseudodiazoacetamid



Nach dieser Anschauung wird ausserdem die Analogie noch verstärkt zwischen dieser Reaction und der von uns beschriebenen Hydrolyse des Oxydationsproductes des Pseudo-, wie des Bisdiazacetamids, nämlich des 1.2.4.5-Tetrazin-3.6 dicarbonsäureamids, welches letzterem zweifellos nur die angegebene Constitution zukommen kann:



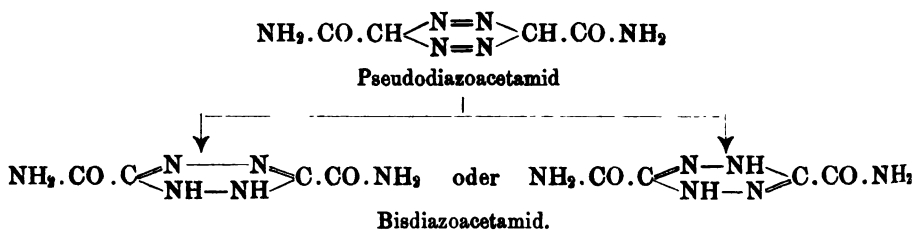
1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid



Wie man sieht, tritt in beiden Fällen eine im Molekül bereits vorhandene, echte Azogruppe als Stickstoff aus. Letzteres ist das typische Verhalten des Diazoessigesters, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} \text{>CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, selbst. In der That wird Pseudodiazoacetamid schon durch Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt und verpufft beim Erhitzen für sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen. Bisdiazoessigsäure lässt sich aus kochendem Wasser unverändert umkrystallisiren und geht bei vorsichtigem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in den bisher als 1.4-Dihydotetrazin beschriebenen, sehr beständigen Ring über. Lässt man rothe Stickoxydgase auf Pseudodiazoacetamid fließen, so verpufft und verbrennt es, Bisdiazoessigsäure aber wird dadurch nur zur tiefrothen Tetrazindicarbonsäure oxydirt.

Wir haben weiter gefunden, dass Pseudodiazoacetamid durch Einwirkung von Alkali leicht in Bisdiazoacetamid übergeführt werden kann. Wenn nach Hantzsch und Lehmann¹⁾ Diazoessigester, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} \text{>CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Alkalien unter geeigneten Bedingungen

in Isodiazoessigester, $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{HN} \end{matrix} \text{>C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, umgewandelt werden kann, so wäre in der bimolekularen Reihe der Uebergang des Pseudodiazoacetamids in Bisdiazoacetamid, die entsprechende Isoverbindung, dieser Reaction ganz analog:



In Uebereinstimmung damit haben Hantzsch und Lehmann²⁾ beobachtet, dass ihr Isodiazoessigester mit Alkalien unter Verseifung und gleichzeitiger Polymerisation Bisdiazoessigsäure, also Dihydrotetrazindicarbonsäure, liefert.

Pseudodiazoacetamid entsteht aus Diazoessigester und Ammoniak bekanntlich in Gestalt eines Ammoniumsalzes, aus dessen wässriger Lösung durch Essigsäure das Pseudodiazoacetamid selbst gefällt wird. Es besitzt also saure Eigenschaften, die nach der ihm gegebenen Constitution durch den Imidwasserstoff einer Hydrazigruppe .NH.NH.

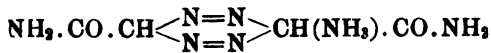
¹⁾ Diese Berichte 34, 2508 [1901].

²⁾ Ebenda, 2510.

hervorgerufen werden. Dies ist eigentlich wenig selbstverständlich, denn diese Hydrazigruppe befindet sich nicht zwischen Carbonylen. Bisdiazoacetamid dagegen könnte nach der üblichen Formel sehr wohl saure Eigenschaften besitzen, denn seine beiden Methinwasserstoffatome werden durch Carboxyle unmittelbar beeinflusst. Ausserdem reagirt ja das Methinwasserstoffatom des Diazoessigesters in der That einem Metall, wie Quecksilber gegenüber, sauer. Danach würde man dem Pseudodiazoacetamidammonium statt der Formel

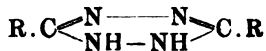


die folgende



zuertheilen müssen.

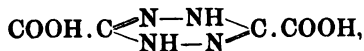
Im Einklang mit dieser Auffassung besitzen die von Pinner dargestellten alkylirten 1.2-Dihydotetrazine von der Formel



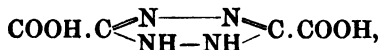
keine sauren, sondern schwach basische Eigenschaften¹⁾.

Man darf ferner wohl annehmen, dass eine Bisdiazoessigsäure von der Constitution eines Hydrazokörpers sich leichter zum Tetrazin oxydirt, als eine eigentliche Bisazomethancarbonsäure. In der That haben wir oft beobachtet, dass die Säure sowohl wie ihre Alkalisalze sich bereits an der Luft oberflächlich tiefroth färben.

Wenn nach der Annahme von Bülow die aus Bisdiazoessigsäure entstehende Säure nicht 1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure, sondern Amidotriazoldicarbonsäure ist, so könnte endlich auch die Bisdiazoessigsäure selbst diese 1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure,



sein. Die vorübergehende Entstehung dieser Letzteren muss man ja thatsächlich, wie wir oben ausgeführt haben, bei der Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure annehmen, wenn man sich nicht etwa vorstellen will, dass dabei intermediär 1.2-Dihydotetrazindicarbonsäure,



entsteht, welche ja eben so leicht bei der Hydrolyse Oxalsäure und Hydrazin liefern kann.

Es scheint uns noch nicht zweckmässig, definitiv zu entscheiden, ob wir der Pseudodiazoessigsäure oder der Bisdiazoessigsäure die

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 236 [1897].

Constitution eines Hydrazokörpers zuertheilen wollen. Weitere ausführliche Untersuchungen sind noch erforderlich, um festzustellen, ob ein bimolekulares Derivat des Diazoessigesters von der Constitution einer 1.4-Dihydrotetrazindicarbonsäure überhaupt existirt, vor allen Dingen aber auch, ob die aus der Bisdiazoessigsäure durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure entstehende Substanz, das alte Trimethintriazimid, nicht etwa doch 1.4-Dihydrotetrazin und nicht Amidotriazol ist. Endlich erscheint uns auch nicht unmöglich, dass die schon früher von Curtius und Lang¹⁾, sowie Hantzsch und Silberrad²⁾ aus Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure durch Erhitzen dargestellte, als Bisdiazomethan, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{matrix} \text{CH}_2$, angesprochene, farblose Substanz, die nach der Beobachtung von Hantzsch und Lehmann³⁾ auch aus Diazomethan im Sonnenlicht erzeugt wird, das echte 1.4-Dihydrotetrazin, $\text{CH} \begin{matrix} \text{N}-\text{NH} \\ \text{NH}-\text{N} \end{matrix} \text{CH}$, sein könnte.

Schliesslich glauben wir in Bezug auf das von Curtius und Thompson⁴⁾ jüngst als Isodiazoessigsäure-Abkömmling beschriebene Product aus Diazoacetyl-glycinester und Ammoniak auf Grund obiger Betrachtung über die Constitution der Bisdiazoessigsäure Folgendes bemerken zu müssen. Entspricht Bisdiazoessigsäure wirklich der Formel einer 1.2- oder 1.4-N-Dihydrotetrazindicarbonsäure — nur diese beiden Körper gestatten ja, wie wir gesehen haben, unmittelbar den bekannten Zerfall in Hydrazin und Oxalsäure —, so stellt Isodiazoessigsäure, $\begin{matrix} \text{N} \\ \cdot \\ \text{HN} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{COOH}$, die monomolekulare Form der Bisdiazoessigsäure,



dar.

Von ersterer musste man daher erwarten, dass sie bei der Hydrolyse ebenfalls Hydrazin und Oxalsäure liefern würde.

Hantzsch und Lehmann⁵⁾ haben in der That festgestellt, dass der von ihnen entdeckte Isodiazoessigsäureester, $\begin{matrix} \text{N} \\ \cdot \\ \text{HN} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 534 [1888].

²⁾ Diese Berichte 33, 79 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 34, 2522 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 39, 3398 [1906].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2515 [1901].

mit verdünnten Säuren Hydrazin abspaltet. Das von Curtius und

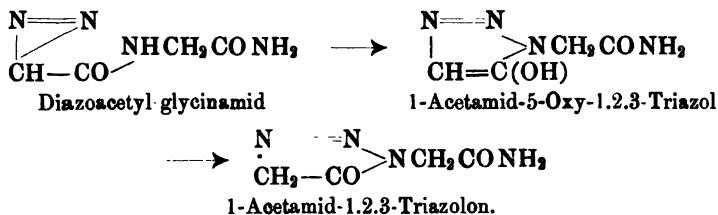
Thompson unter der Formel $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{HN} \end{array} \text{>CCO.NHCH}_2\text{CONH}_2$ beschrie-

bene Isodiazoacetyl-glycinamid giebt dagegen bei der Hydrolyse kein Hydrazin, sondern nur Stickstoff, und zwar zerfällt es dabei glatt in dieselben Componenten — Stickstoff, Glykolsäure, Glykocoll und Ammoniak —, welche auch das physikalisch so gänzlich verschiedene

Diazoacetyl-glycinamid, $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{>CHCO.NHCH}_2\text{CONH}_2$, bei der Hydro-

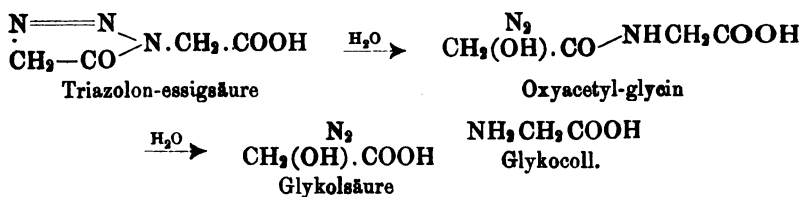
lyse liefert. Curtius und Thompson haben daher auch schon betont, dass der beobachteten Stickstoffentwicklung eine Rückbildung des Diazomethanrings aus dem Isodiazomethanring vorhergehen müsse. Eine derartige Rückbildung erfolgt aber nicht bei der Hydrolyse der als Dihydrotetrazindicarbonsäure aufgefassten Bisdiazoessigsäure, denn diese giebt ihren Stickstoff nur als Hydrazin aus.

Wir möchten darum schon hier darauf hinweisen, dass das nach Curtius und Thompson aus Diazoacetyl-glycinester und Ammoniak oder Alkali entstehende Product in seiner Constitution doch nicht einer Isodiazo Verbindung zu entsprechen braucht. Denn die beobachtete Hydrolyse dieses Körpers würde sich ebenfalls vollständig erklären, wenn man bei seiner Bildung eine einseitige Ablösung der Diazogruppe und Wiedervereinigung derselben mit dem Stickstoffatom des Glykocollmoleküls¹⁾ zu einem fünfgliedrigen Ringsystem annimmt:



Es entsteht danach eine Verbindung, die man als das Amid einer Triazolonesigsäure bezeichnen müsste. Letztere könnte in der That bei der Hydrolyse in Stickstoff, Glykolsäure und Glykocoll zerfallen:

¹⁾ Auch Hr. Prof. Hantzsch vermuthet, wie er dem Einen von uns (Curtius) mitzuthellen die Güte hatte, dass bei der Bildung dieses Körpers die an den zwei Stickstoffatomen befindliche längere Kette in Mitleidenschaft gezogen sein könnte.



Bei dieser Annahme würde die Azogruppe aus obiger Verbindung in derselben Weise als Stickstoff eliminiert, wie wir dies bei der Hydrolyse des Pseudodiazoacetamids und der Tetrazindicarbonsäure nachgewiesen haben. Eine genauere Untersuchung der merkwürdigen, von Curtius und Thompson¹⁾ aus ihrem Isodiazoacetyl-glycinamid enthaltenen Nitroso- bzw. Isonitroso-Verbindung dürfte endgültigen Aufschluss über die Constitution des Einwirkungsproductes von Alkali auf Diazoacetyl-glycinester geben.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1388 [1906].

SONDERABDRUCK.

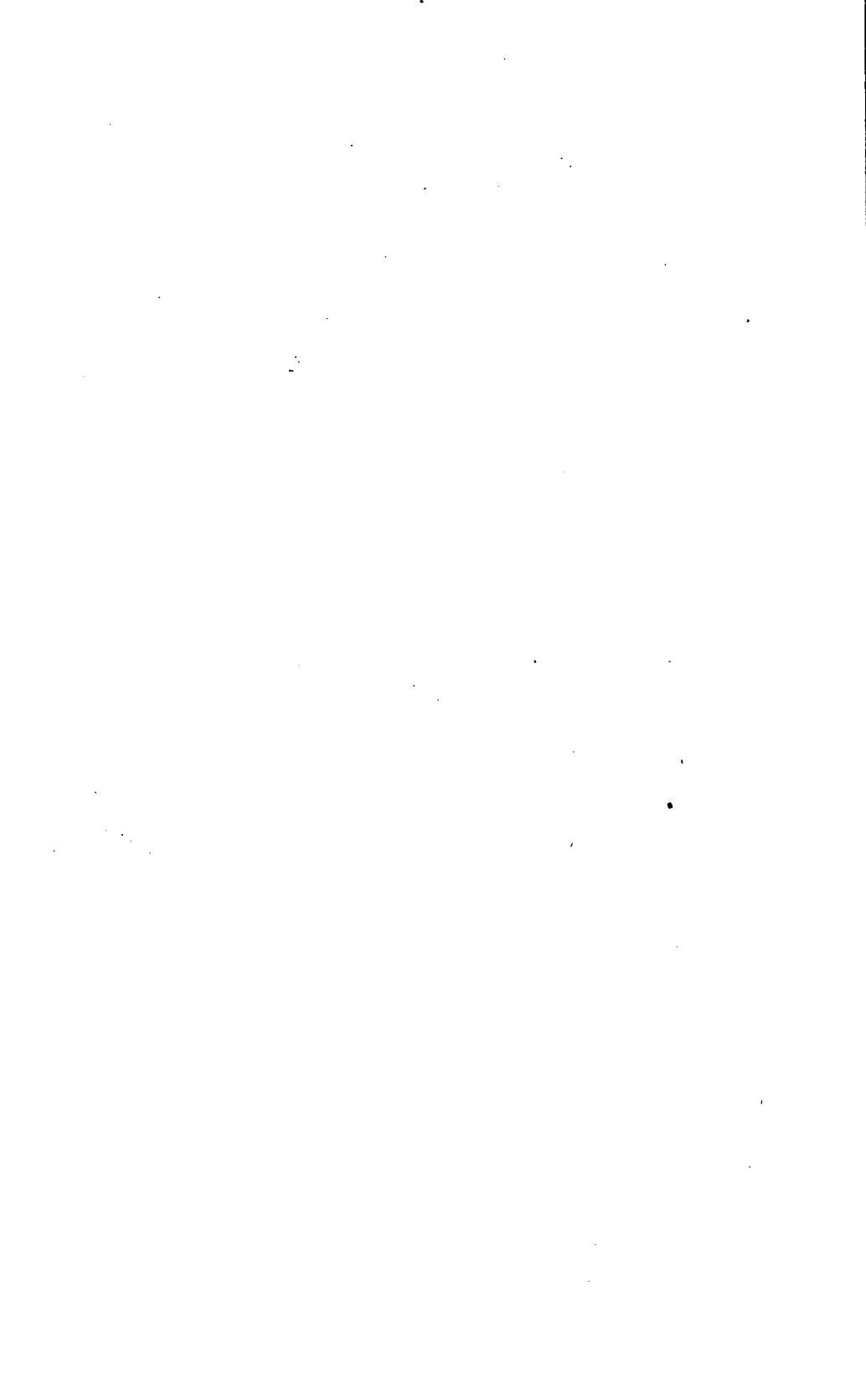
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXIX. HEFT 16.



664. Theodor Curtius und James Thompson:
Bildung des 5-Triazolons und von 5-Triazolonderivaten aus
Diazofettsäuren.

BERLIN 1906.



**664. Theodor Curtius und James Thompson:
Bildung des 5-Triazolons und von 5-Triazolonderivaten aus
Diazofettsäuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. November 1906.)

Der Eine von uns ¹⁾ hat kürzlich darauf hingewiesen, dass der von uns als Isodiazacetylamidoessigsäure,



beschriebene Körper ²⁾ 5-Triazolon-1-essigsäure,



sein könnte. Aus den folgenden Zeilen geht hervor, dass dieser sogenannten Isodiazoverbindung die Constitution eines Triazolonderivates thatsächlich zukommt.

Damit verschwindet der Widerspruch, welchen unsere irrige Auffassung dieses Körpers als Isodiazoverbindung mit dem Verhalten des von Hantzsch und Lehmann ³⁾ entdeckten und näher untersuchten Isodiazooessigesters,



hervorgerufen hat. Der Eine von uns hat gemeinschaftlich mit A. Darapsky und E. Müller ⁴⁾ schon letzthin darauf aufmerksam gemacht, dass eine derartige Isodiazoverbindung bei der Hydrolyse den Stickstoff nur als Hydrazin abspalten kann, wie Hantzsch und Lehmann in der That gefunden haben, nicht aber als gasförmigen Stickstoff, wie wir ⁵⁾ angenommen hatten.

Umlagerung von Diazoacetamid, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2,$
in 5-Triazolon.

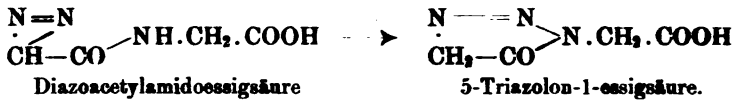
Wie wir schon beschrieben haben, lagert sich Diazoacetylglycinester nicht nur unter der Einwirkung von wässrigem Ammoniak, son-

¹⁾ Curtius, diese Berichte 39, 3782 [1906]. ²⁾ Ebenda, 3398 ff.

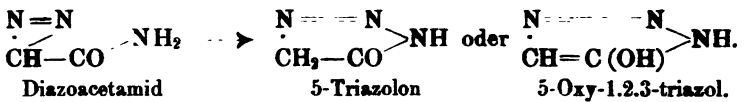
³⁾ Diese Berichte 34, 2506 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte 39, 3781 [1906].

⁵⁾ Ebenda, 3400.

dern auch von verdünntem, wässrigem Alkali in die irrthümlich als Isodiazooacetylamidoessigsäure aufgefasste 5-Triazol-1-essigsäure um:

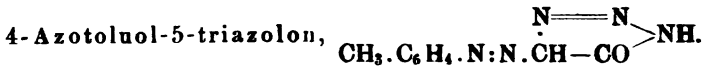


War diese Anschauung richtig, trat die einseitig losgelöste Azo-Gruppe wirklich mit der Imidogruppe der Glycinkette unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes in Reaction, so musate durch Umlagerung von Diazoacetamid 5-Triazol selbst, die Stammsubstanz der von Dimroth¹⁾ entdeckten, 1-phenylirten Triazolone oder Oxytriazole entstehen:



Dies ist in der That der Fall. Der Einfachheit halber geben wir im Folgenden dem Körper die erstere Formel.

Digerirt man gewöhnliches Diazooacetamid mit 2 Mol. zweifach normaler Kalilauge, so entweicht weder Stickstoff, noch wesentlich Ammoniak. Auf Zusatz von Diazotoluolsulfatlösung zu der kalten alkalischen Flüssigkeit erhält man eine tief orange-gelb gefärbte Lösung, aus der durch Essigsäure die Azotoluolverbindung des Triazolons als flockiger, feurig gelber Niederschlag fast in berechneter Menge ausfällt. Diese Reaction entspricht vollständig der von Dimroth²⁾ entdeckten Kuppelung des 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazols (1-Phenyl-5-triazolons) mit Diazobenzolsalz.



Krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadelchen, die beim Zerreiben sehr stark elektrisch werden und bei 163° verpuffen. Mit Alkalien entsteht eine tief gelbe Farblösung, aus der die Verbindung auch mit Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt wird.

0.2233 g Sbst.: 0.4337 g CO₂, 0.093 g H₂O. — 0.1108 g Sbst.: 32.8 ccm N (17°, 766 mm). — 0.1454 g Sbst.: 4.34 ccm N (19.5°, 770 mm).

C₉H₉ON₅. Ber. C 53.13, H 4.46, N 34.54.

Gef. » 52.97, » 4.66, » 34.65, 34.70.

Erwärmt man die wässrige Lösung von Diazooacetamid mit Baryt, so tritt die Umlagerung in Triazolone ebenfalls leicht ein. Der über-

¹⁾ Diese Berichte 35, 4041 [1902]; Ann. d. Chem. 335, 1 [1904]; diese Berichte 39, 3912 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. 335, 86 [1904].

schüssige Baryt wurde mit Kohlensäure entfernt. Beim Eindampfen im Vacuum hinterblieb das in büschelförmigen Nadeln krystallisirende Baryumsalz des Triazolons. Dasselbe wurde mit Wasser aufgenommen und durch Schwefelsäure von Baryum völlig befreit. Beim Eindunsten im Vacuum blieb das Triazonon als farblose, krystallinische Substanz zurück.

5-Triazonon, $\begin{array}{c} \text{N} \cdots \cdots \text{N} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \rangle \text{NH} \end{array}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Rosetten, die gegen 135° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.0674 g Subst.: 29.1 ccm N (19° , 761 mm).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_3$. Ber. N 49.47. Gef. N 49.7.

5-Triazonon ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich. Es reagirt auf Lackmus lebhaft sauer. Mit Silbernitrat entsteht ein beständiges, schwer lösliches, farbloses Salz. Durch Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird allmählich Stickstoff entwickelt; beim Uebersättigen der schwefelsauren Lösung mit Alkali entweicht dann Ammoniak. Fügt man zu der wässrigen Lösung des Triazolons Natriumnitrit und Essigsäure, so färbt sich die Flüssigkeit tief violettroth, eine Reaction, welche wir schon früher bei der 5-Triazononessigsäure beobachtet hatten ¹⁾. Die in dieser blauen Lösung jedenfalls enthaltene Isonitrosoverbindung wurde noch nicht isolirt; Silbernitrat fällt daraus ein unlösliches, dunkelgelbes Salz.

Auf Zusatz von Diazotoluolsulfat zu der alkalisch gemachten wässrigen Lösung des aus dem Baryumsalz isolirten Triazolons entstand wieder der gelbe Farbstoff von den oben angegebenen Eigenschaften.

5-Triazonon besitzt dieselbe Beständigkeit gegen Alkalien, welche wir schon früher bei der Triazononessigsäure gefunden hatten ²⁾. Bei dem Abkochen mit stärkster Natronlauge entwickelte sich kein Ammoniak; der Rückstand zeigte die blauviolette Nitrosoreaction und gab den gelben Azofarbstoff.

5-Triazonon-1-essigsäure, $\begin{array}{c} \text{N} = \cdots \text{N} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$.

Die Bildung und Eigenschaften dieses Körpers sind von uns als diejenigen der Isodiazoacetylamidoessigsäure schon ausführlich beschrieben worden ³⁾. Die Hydrolyse in Stickstoff, Glykolsäure bezw.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1888 [1906].

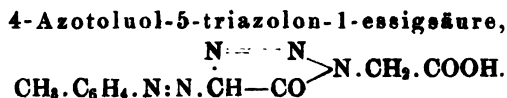
²⁾ Diese Berichte 39, 3408 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 3398 [1906].

Chloressigsäure und Glykocoll entspricht ganz dem von Dimroth ¹⁾ beobachteten Zerfall der Phenyltriazolencarbonsäure in Koblendioxyd, Stickstoff und Glykolsäureanilid bezw. Chloressigsäureanilid.

Ueber die schon früher durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Triazolonesigsäure be. w. deren Amid erhaltenen Producte werden wir noch besonders berichten.

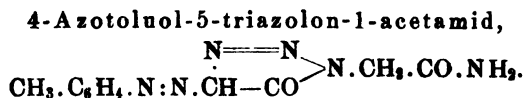
Durch Kuppelung mit Diazotoluolsulfat in der beim Triazon selbst beschriebenen Weise entstehen leicht in vorzüglicher Ausbeute ziegelrothe Farbstoffe. Danach ist auch für diese Diazoglycinderivate die Constitution als Triazonabkömmlinge festgestellt.



Krystallisirt aus Alkohol in leichten, orangerothen Nadeln, welche bei 156° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in Alkalien mit tief orange-gelber Farbe und werden durch Säuren wieder ausgefällt.

0.1294 g Sbst.: 30 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5$. Ber. N 26.87. Gef. N 26.27.



Gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 166° unter lebhafter Zersetzung. Löslich in Alkali mit tief gelber Farbe.

0.2710 g Sbst.: 0.504 g CO_2 , 0.1152 g H_2O . — 0.1693 g Sbst.: 48.5 ccm N (19°, 751 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 50.70, H 4.64, N 32.36.

Gef. » 50.72, » 4.75, » 32.53.

Beim Umkrystallisiren aus wenig Eisessig scheidet sich aus der noch rothen Lösung eine farblose Verbindung von der gleichen Zusammensetzung in feinen Nadeln aus.

0.2423 g Sbst.: 0.4488 g CO_2 , 0.1039 g H_2O . — 0.1588 g Sbst.: 44.4 ccm N (19°, 761 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 50.70, H 4.64, N 32.36.

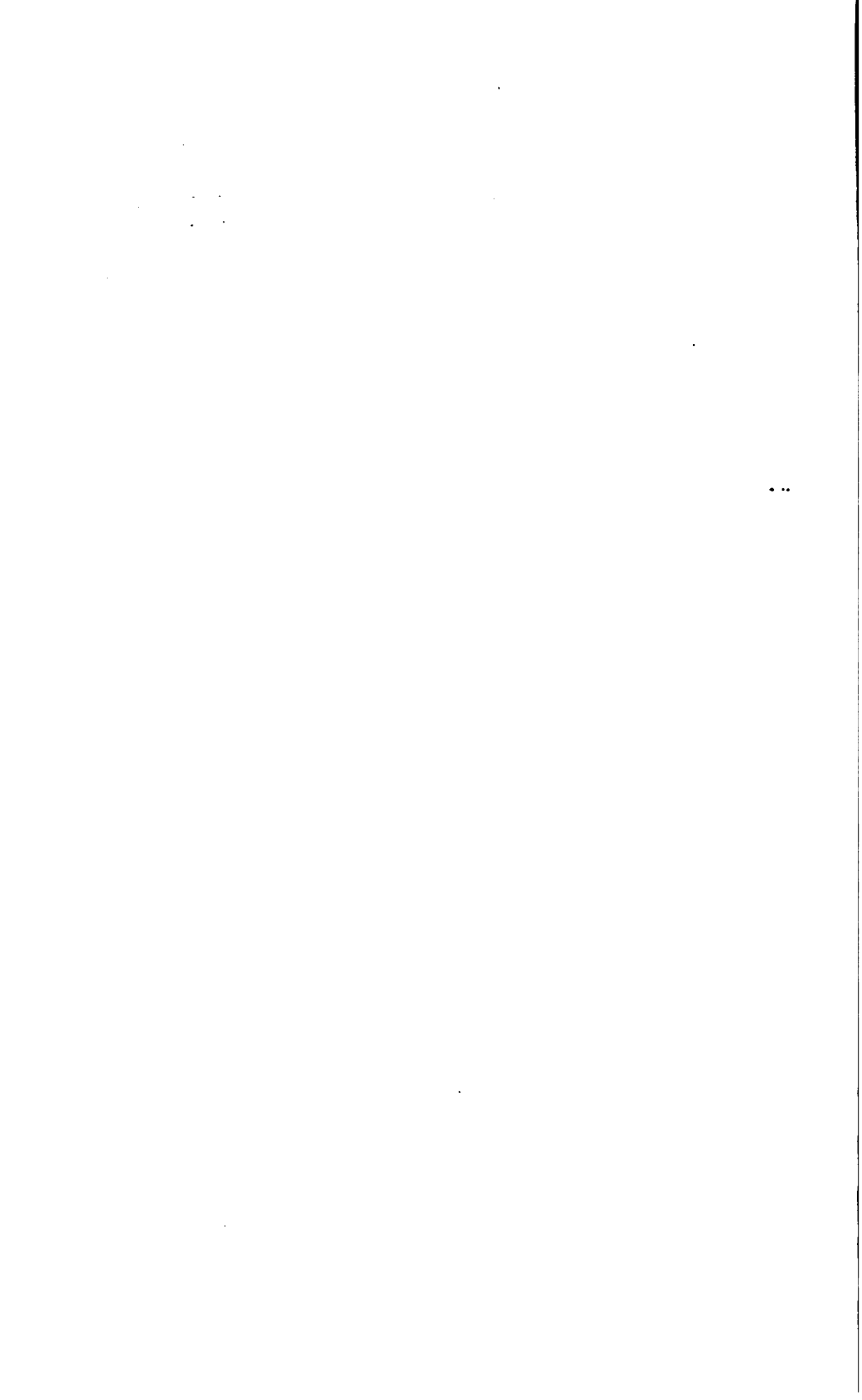
Gef. » 50.52, » 4.79, » 32.19.

Diese Substanz ist in Alkali unlöslich und schmilzt bei 231° unter Zersetzung. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4045 [1902]; Ann. d. Chem. 335, 90 [1904]; diese Berichte 39, 3913 [1906].

Hrn. Privatdocent Dr. Darapsky sind wir für die freundliche Unterstützung bei obigen Versuchen zu grossem Danke verpflichtet.

Wir möchten uns die weitere Verfolgung der beschriebenen Reaction, durch welche 5-Triazolone aus Diazofettsäuren gebildet werden, vorbehalten.





SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXX. HEFT 1.

8.

**5. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über das 1.2.4.5-Tetrazin.**

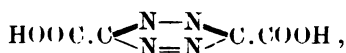
BERLIN 1907.

**5. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über das 1.2.4.5-Tetrazin.**

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

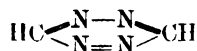
(Eingeg. am 13. Dezember 1906; mitget. in d. Sitzung v. Hrn. F. Ullmann.)

Wir haben kürzlich¹⁾ gezeigt, daß sowohl Pseudodiazooacetamid, wie Bisdiazooacetamid bezw. Bisdiazooessigsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure in 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid bezw. 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäure,



übergehen, eine Säure, welche Curtius²⁾, wie Hantzsch und Lehmann³⁾ früher als Bisazoxyessigsäure beschrieben hatten.

Wir haben nun auch nachgewiesen, daß das sogenannte Bisazoxy-methan von Hantzsch und Lehmann⁴⁾, welches aus obiger Säure durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure sich bildet, dementsprechend⁵⁾ das sauerstofffreie 1.2.4.5-Tetrazin,



ist, die Stammsubstanz aller bimolekularen hexacyclischen Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters.

Darstellung des 1.2.4.5-Tetrazins.

5 g vollkommen trockene reine Tetrazindicarbonssäure werden mit 20 g Seesand fein verrieben und in Portionen von je 2.5 g in trockene Reagensgläser verteilt. Die Mischung in jedem Reagensglas wird noch ca. 1 cm hoch mit reinem Seesand überschichtet. Die Gläser werden mit einem Wattebausch verschlossen, zur Kühlung in der oberen Hälfte mit nassem Filtrierpapier unwickelt und im Ölbad erwärmt. Gegen 160° entsteht über der Sandschicht ein purpurfarbener Dampf, der sich an den gekühlten Teilen der Reagensröhren zu zarten roten Kristallen verdichtet. Die Wandungen der Gläser beschlagen sich dabei, entgegen den früheren Angaben⁶⁾ nicht mit Wasser. Nach dem Erkalten wird die Substanz mittelst einer Federfahne aus den Reagensgläsern vorsichtig entfernt und in ein gutschließendes Gefäß gebracht. Erhalten ca. 0.35 g. Das so gewonnene rohe Tetra-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3417 [1906].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 557 [1888].

³⁾ Diese Berichte **33**, 3672 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte **33**, 3676 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 3418 [1906].

⁶⁾ Diese Berichte **33**, 3677 [1900].

zin wird sofort mit 2 g fein gepulvertem Baryumoxyd vermischt, in ein Reagensglas gebracht und im Ölbad auf 100° erwärmt. Die Tetrazindämpfe kondensieren sich nun am oberen, mit feuchtem Filterpapier gekühlten Ende des Rohres zu dunkelroten, langen, blitzenden Prismen, welche so fest senkrecht zur Längsrichtung an der Wandung aufsitzen, daß sie nur noch mit dem Spatel abgehoben werden können. Erhalten 0.4 g aus 0.8 g Rohprodukt.

0.0912 g Sbst.: 0.0983 g CO₂, 0.0221 g H₂O. — 0.0832 g Sbst.: 49.0 ccm N (18°, 762.5 mm).

C₂H₂N₄. Ber. C 29.26, H 2.44, N 68.30.

Gef. » 29.39, » 2.71, » 68.26.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung ermittelt und entsprechend der Formel C₂H₂N₄ gefunden.

0.1806 g Sbst. in 20.12 g Benzol: Depression 0.579° (aus 3 Versuchen).

C₂H₂N₄. Ber. Mol.-Gew. 82. Gef. Mol.-Gew. 79.

Tetrazin bildet 1½ bis 2 cm lange, glänzende, purpurrote Säulen, welche bei 99° scharf schmelzen¹⁾. Tetrazin ist im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen, wie auch zu erwarten war, in reinem Zustand vollkommen haltbar. Seine Dämpfe geben ein ausgezeichnetes Absorptionsspektrum: Neben vielen feinen Linien treten 5 Bänder in gleichen Abständen von einander besonders deutlich auf und zwar 1 Band im Gelbgrün, 2 Bänder im Grün, 1 Band von Grün nach Blau und 1 Band im Violett. Tetrazin ist in kaltem Wasser, Alkohol, ebenso in allen indifferenten Mitteln mit herrlich roter Farbe löslich. Die Lösungen können längere Zeit gekocht werden, ohne daß Veränderung eintritt. Ein Teil der Substanz verflüchtigt sich dabei mit den Dämpfen des Lösungsmittels. Lackmus wird von Tetrazin nicht charakteristisch verändert. Die Lösungen zeigen bei genügender Verdünnung ein ähnliches Absorptionsspektrum wie der Dampf: Ganz konzentrierte Lösungen lassen nur rotes Licht durch, bei geringerer Konzentration wird der violette Teil des Spektrums sichtbar, Grün wird noch vollkommen absorbiert; erst bei großer Verdünnung erscheint der grüne Teil des Spektrums, unterbrochen von den schwarzen Bändern in regelmäßigen Abständen.

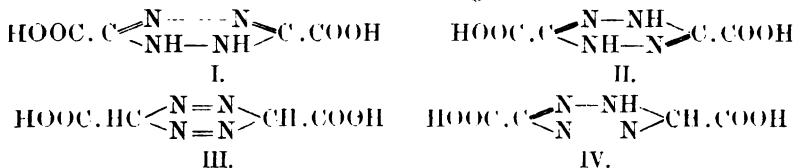
Tetrazin löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure zunächst mit tieferer Farbe. Nach einiger Zeit beginnt Stickstoffentwicklung und langsame Entfärbung. In der verdünnten Lösung läßt sich Hydrazinsalz nachweisen. Mit ganz konzentrierter Schwefelsäure verpufft die Verbindung.

¹⁾ Für die als Bisazoxymethan beschriebene Substanz geben Hantzsch und Lehmann den Schmp. 75° an diese Berichte 33, 3678 [1900].

Fügt man zu einer wässrigen oder essigsäuren Lösung von Tetrazin Silbernitrat, so scheidet sich nach wenigen Sekunden ein dunkler Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln besteht, welche das Licht mit dunkelgrüner Farbe durchfallen lassen. Ob hier ein Silbersalz oder ein Additionsprodukt von Silbernitrat an Tetrazin vorliegt, wurde noch nicht festgestellt. Nach früheren Angaben¹⁾ wird Silbernitrat von sog. Bisazoxymethan nach kurzer Zeit reduziert. Aus Tetrazindicarbonsäure entsteht durch Reduktion, wie schon Hantzsch und Lehmann²⁾ für die Bisazoxyessigsäure fanden, Bisdiazooessigsäure, welche letztere bekanntlich sich leicht wieder zu Tetrazindicarbonsäure oxydieren läßt.

Leitet man in eine Lösung von 1.2.4.5-Tetrazin in Wasser oder Benzol unter Kühlung Schwefelwasserstoff, so wird die tiefrote Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel nach kurzer Zeit entfärbt. Auf Zusatz von Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure oder von Quecksilberoxyd zu der völlig entfärbten Lösung wird die ursprüngliche Rotfärbung sofort wieder hergestellt. Die Reduktion des Tetrazins selbst verläuft also ebenfalls so, daß sich ein Dihydroderivat bildet, das leicht wieder zum Tetrazin oxydiert werden kann. Nach Hantzsch und Lehmann³⁾ entsteht aus Bisazoxymethan das sogenannte Bisdiazomethan vom Schmp. 148°. Das von uns gewonnene Reduktionsprodukt haben wir zwar noch nicht als solches isoliert, dasselbe ist indessen weder Bisdiazomethan, Schmp. 148°, noch das sogenannte Dihydrotetrazin, Schmp. 78° (Amidotriazol), da diese beiden Körper in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure oder Quecksilberoxyd, wovon wir uns nochmals überzeugt haben, keine Rotfärbung geben. Die bei der Reduktion des Tetrazins entstehende und wieder zu Tetrazin oxydierbare Substanz stellt vielmehr sehr wahrscheinlich dasjenige bisher noch nicht erhaltene Bisdiazomethan dar, dessen Dicarbonsäure die bekannte Bisdiazooessigsäure ist.

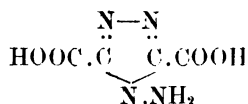
Die 1.2.4.5-Tetrazindicarbonsäure, wie das 1.2.4.5-Tetrazin selbst gehen also aus zwei völlig von einander verschiedenen Dihydrotetrazindicarbonsäuren, der Pseudo- und der Bisdiazooessigsäure, hervor. Von am Kohlenstoff carboxylierten Dihydrotetrazindicarbonsäuren sind aber vier strukturisomere theoretisch möglich:



¹⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte 33, 3678 [1900].

²⁾ Diese Berichte 31, 3674 [1900]. ³⁾ Ebenda, S. 3679.

Mit diesen vier möglichen Dihydotetrazindicarbonsäuren ist noch die 1-*N*-Amidotriazoldicarbonsäure

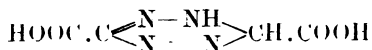


strukturisomer, als welche Bülow¹⁾ die von Hantzsch²⁾ und Silberrad³⁾ beschriebene *N*-1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure (Formel II) auffaßt⁴⁾. Eine solche Amidotriazoldicarbonsäure kann aber für die Bildung der Tetrazindicarbonsäure nicht in Betracht kommen.

Unter den obigen vier isomeren Dihydotetrazindicarbonsäuren haben wir seither in unseren Mitteilungen⁵⁾, in denen wir die Konstitution der Pseudo- und Bisdiazoessigsäure aufzuklären versuchten, eine Dihydrodicarbonsäure (Formel IV), in welcher die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff und Kohlenstoff benachbart sind, noch nicht berücksichtigt. Welche Konstitution unter diesen vier möglichen der Pseudodiazoessigsäure bzw. Bisdiazoessigsäure tatsächlich zukommt, können wir auch heute noch nicht mit voller Sicherheit feststellen. Zieht man nur die leichte Oxydierbarkeit der beiden Säuren zur Tetrazindicarbonsäure in Betracht, so liegt es nahe, denselben die Konstitutionsformeln I oder IV zuzuerteilen, in denen die beiden Wasserstoffatome im Ringe neben einander stehen. Von diesem Gesichtspunkte aus und unter Berücksichtigung der früher beschriebenen Hydrolysen der Bis- und Pseudodiazoessigsäure könnte dann für die erstere nur die Formel I



für die letztere nur die Formel IV



in Betracht kommen.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2618 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **33**, 75 [1900].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 605 [1902].

⁴⁾ In der neuesten Abhandlung von Carl Bülow: »Zur Kenntnis des sogenannten Dihydotetrazins« in Heft No. 16 [1906] dieser Berichte S. 4106 findet sich in bezug auf die Dicarbonsäure im wesentlichen nur das, was wir selbst schon in unserem Nachtrag zu unseren Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid in Heft No. 14 [1906] S. 3776 dargelegt haben. Jeder interessierte Leser kann sich hiervon leicht überzeugen, ebenso aber auch davon, daß der Ton, in welchem Hr. Bülow in dieser Abhandlung zu kritisieren beliebt, zu einer nochmaligen sachlichen Auseinandersetzung nicht einladet.

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 3410, 3776 [1906].

Wir behalten uns vor, auf Grund im Gange befindlicher experimenteller Untersuchungen demnächst diese Konstitutionsfragen klarzustellen.



SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

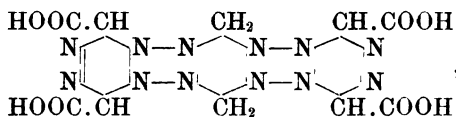
JAHRGANG XXXX. HEFT 4.



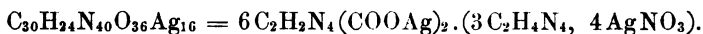
114. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die sogenannte Tris - Bisdiazomethan-tetracarbonsäure
und das zugehörige Bisdiazomethan.

BERLIN 1907.

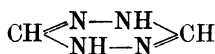
Curtius und Lang beschriebene Dicarbonsäure die komplizierte Formel einer Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure,



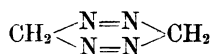
aufgestellt. Mit dieser Auffassung stimmte außer der Analyse der freien Säure auch die Zusammensetzung eines sehr komplizierten Silbersalzes von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_{20}\text{O}_{18}\text{Ag}_8$ überein. Letztere läßt sich nämlich verdoppelt so zerlegen, daß einerseits 6 Moleküle bisdiazooessigsäures Silber, andererseits die bereits von Curtius und Lang¹⁾ beschriebene Silbernitratverbindung des carboxylfreien Körpers vom Schmp. 145° entstehen:



Für die nach Curtius und Lang durch Erhitzen der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure gewonnene Substanz fanden Hantzsch und Silberrad⁶⁾ nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp. bei 149°, nach vorsichtigem Sublimieren bei 154°. Die Bestimmung des Molekulargewichts ergab die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$. Die Verbindung erwies sich somit als isomer mit dem Trimethintriazinid, für das Hantzsch und Silberrad ebenfalls die bimolekulare Form festgestellt hatten. Letzterem gaben sie die Formel eines *N*-Dihyrotetrazins, erstere wurden von ihnen als Bisdiazomethan oder *C*-Dihyrotetrazin bezeichnet:



N-Dihyrotetrazin
(Trimethintriazinid).



C-Dihyrotetrazin oder Bisdiazomethan.

Außer der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure erhielten Hantzsch und Silberrad bei der gleichen Reaktion noch eine neue, mit der Bisdiazooessigsäure isomere Dicarbonsäure, welche zwar nicht beim Erhitzen, wohl aber beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in *N*-Dihyrotetrazin überging, und der sie darum die Formel einer *N*-Dihyrotetrazin-dicarbonsäure, $\text{COOH.C} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array} \text{C.COOH}$, beilegte.

Als wir in der gleichen Weise wie Hantzsch und Silberrad Diazoessigester längere Zeit mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad digerierten, erhielten wir ebenfalls außer »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« diese »Dihyrotetrazin-dicarbonsäure«. Nach Hantzsch und Silberrad²⁾ scheidet sich beim vorsichtigen

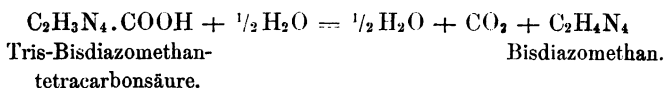
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 555 [1888].

²⁾ Diese Berichte **33**, I, 75 [1900].

Sättigen der wäßrigen Lösung ihres Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln ab, die bei 287° schmelzen und nur sehr schwer völlig frei von anorganischen Salzen zu erhalten sind. In der Tat erhielten auch wir hierbei einen bei 287° schmelzenden Körper von den angegebenen Eigenschaften, der sich aber bei unserer Analyse als das saure Kaliumsalz einer Dicarbonsäure erwies. Diese Beobachtung hatte für uns nichts besonders überraschendes, da wir ähnlich schwer löslichen, sauren Salzen auch bei der Bisdiazoessigsäure und bei der Zersetzung der Tetrazindicarbonsäure mit Wasser begegnet sind. Über letztere Versuche werden wir in Kürze ausführlich berichten. Hantzsch und Silberrad versuchten vergeblich, aus den Zersetzungsprodukten ihrer vermeintlichen Dihydrötetrazindicarbonsäure beim Schmelzen Dihydrötetrazin zu isolieren, was sich nunmehr leicht so erklärt, daß sie an Stelle der freien Säure nur deren saures Kaliumsalz in Händen hatten.

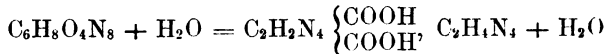
Wir fanden weiter, daß das in der Kälte in Wasser schwer lösliche, saure Kaliumsalz beim Erwärmen damit unter lebhafter Kohlensäureentwicklung rasch in Lösung ging. Dabei entstand mehr Kohlendioxyd, als dem Austritt von einem Carboxyl entspricht. Die alkalisch reagierende Lösung gab, zur Trockne eingedampft, ein Gemenge von kohlensaurem Kalium und freiem Dihydrötetrazin. Es gelang uns nicht, durch Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff in der Kälte zur freien Säure zu gelangen; hierbei entstand ebenfalls nur unter Abspaltung von Kohlendioxyd Dihydrötetrazin. Dagegen erhielten wir durch Zersetzung des neutralen Kaliumsalzes mit sehr viel verdünnter Schwefelsäure die freie, bisher nicht bekannte Dicarbonsäure vom Schmp. 77°. Über dieselbe wird gesondert berichtet werden.

Als wir die »Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure« nach sorgfältiger Reinigung von neuem analysierten, erhielten wir Zahlen, welche von den von Hantzsch und Silberrad gefundenen, namentlich im Stickstoffgehalt stark abwichen und sich denjenigen von Curtius und Lang näherten. Die Analysen stimmten am besten auf die Formel $C_2H_3N_4 \cdot COOH + \frac{1}{2}H_2O$. Die Richtigkeit dieser Formel wurde bestätigt durch die genaue Bestimmung der beim Schmelzen der Säure entstehenden Produkte; die Zersetzung verläuft hierbei quantitativ im Sinne der Gleichung:



Auch das durch Titration der Säure gefundene Äquivalentgewicht 141 (berechnet 137) stimmte mit dieser Auffassung überein. Zugleich

wird hierdurch die weiter mögliche Annahme ausgeschlossen, daß die »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« keine einbasische Säure von der Formel $C_3H_4O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O = C_2H_3N_4 \cdot COOH + \frac{1}{2}H_2O$ (Äquivalentgewicht 137) ist, sondern etwa das saure Bisdiazomethansalz einer Dicarbonsäure von der Formel



(Äquivalentgewicht 274) darstellt.

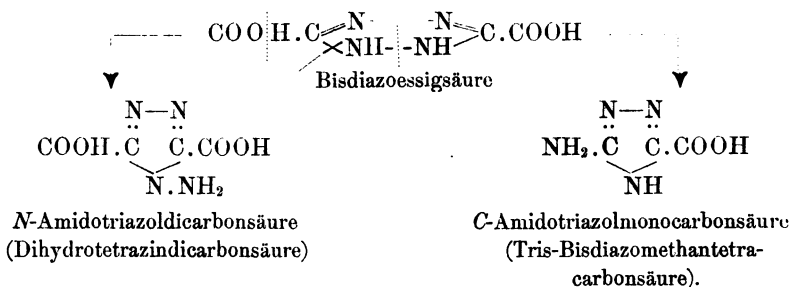
»Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« besitzt also, zunächst empirisch betrachtet, die Zusammensetzung einer »Dihydotetrazin-monocarbonsäure«. Da indessen aus ihr beim Schmelzen kein »Dihydotetrazin«, sondern »Bisdiazomethan« entsteht, ist dieselbe jedenfalls nicht die der »Dihydotetrazindicarbonsäure« von Hantzsch und Silberrad entsprechende Monocarbonsäure. Bei Durchsicht der Literatur über Verbindungen von der Zusammensetzung $C_3H_4O_2N_4$ und $C_2H_4N_4$ fiel uns die große Ähnlichkeit auf im Verhalten der »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« und des sogenannten Bisdiazomethans mit der von Thiele und Manchot¹⁾ beschriebenen *C*-Amidotriazolcarbonsäure und dem *C*-Amidotriazol.

In der Tat erwies sich bei der näheren Untersuchung »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« als identisch mit *C*-Amido-triazol-monocarbonsäure und entsprechend »Bisdiazomethan« als identisch mit *C*-Amido-triazol.

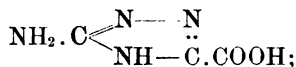
C-Amidotriazolcarbonsäure schmilzt nach Thiele und Manchot bei 182° unter Kohlensäureabspaltung, bei sehr raschem Erhitzen bei 186°. Für »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« haben bereits Hantzsch und Silberrad den Schmp. 183° gefunden. *C*-Amidotriazol schmilzt bei 159°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden wir bei einem aus reiner »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« erhaltenen Präparat von »Bisdiazomethan«. Thiele und Manchot verwandten zur Analyse der *C*-Amidotriazolcarbonsäure kein aus Wasser umkrystallisiertes, sondern ein wiederholt mit Wasser ausgekochtes Präparat und beschreiben die Säure als wasserfrei; wir erhielten die »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« beim Umkrystallisieren aus Wasser stets mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches im Vakuum über Schwefelsäure nur sehr langsam, rascher bei 100° entweicht. Auch die von uns nach der Vorschrift von Thiele und Manchot bereitete *C*-Amidotriazolcarbonsäure enthielt, aus Wasser umkrystallisiert, dieses halbe Molekül Krystallwasser. Zur weiteren Identifizierung stellten

¹⁾ Ann. d. Chem. **303**, 33 [1898].

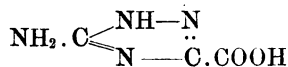
carbonsäure wird der 6-gliedrige Ring, wie bereits Bülow bemerkt, an der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung aufgespalten, die *C*-Amidotriazolmonocarbonsäure dagegen entsteht durch Kohlensäureabspaltung und nachfolgende Trennung zweier Ringstickstoffatome im Sinne folgenden Schemas:



C-Amidotriazolcarbonsäure entspräche darnach der Formel



Thiele und Manchot haben bereits bemerkt, daß ihre tautomere Formel



über den Ort des Imidwasserstoffs nichts aussagen soll, da die Stellung der Doppelbindungen in den Azolingen erst durch Substitution des Imidwasserstoffs festgelegt wird¹⁾.

Nach Hantzsch und Silberrad²⁾ geht »Bisdiazomethan« beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure in »Dihydrotetrazinchlorhydrat« über. Danach würde also *C*-Amidotriazol mit Säuren *N*-Amidotriazol liefern. Hantzsch und Silberrad haben das hierbei vermeintlich entstehende *N*-Amidotriazol nur durch den Schmelzpunkt und die Analyse des erhaltenen Chlorhydrats identifiziert. Nun schmilzt aber, wie wir fanden, das bisher noch nicht beschriebene isomere *C*-Amidotriazolchlorhydrat bei genau der gleichen Temperatur wie das *N*-Amidotriazolchlorhydrat, unterscheidet sich jedoch von diesem scharf durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure. Er-

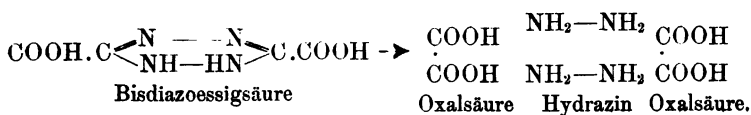
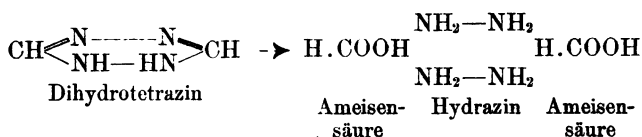
¹⁾ Ann. d. Chem. **303**, 34, Anm. 2 [1898].

²⁾ Diese Berichte **33**, I 80 [1900].

steres läßt sich, wie schon Thiele für sein *C*-Amidotriazol fand, diazotieren und mit Aminen zu Azofarbstoffen kuppeln, letzteres dagegen gibt mit salpetriger Säure unmittelbar Triazol.

Auch bei mehrstündigem Kochen von *C*-Amidotriazol mit verdünnter Salzsäure erhielten wir, wie zu erwarten, nur dessen salzsaures Salz. *C*-Amidotriazol geht also mit Salzsäure nicht in *N*-Amidotriazol über.

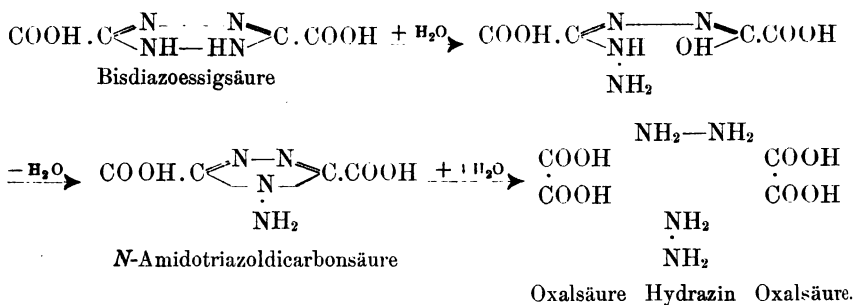
Durch Reduktion von 1.2.4.5-Tetrazin (Bisazoxymethan) gewannen Hantzsch und Lehmann¹⁾ eine Verbindung vom Schmp. 148°, die sie für identisch hielten mit »Bisdiazomethan« (*C*-Amidotriazol). Die Rückverwandlung dieser Substanz durch Oxydation in Tetrazin dagegen gelang ihnen nicht. Wir haben bereits mitgeteilt²⁾, daß bei der Reduktion von reinem 1.2.4.5-Tetrazin mit Schwefelwasserstoff ein Dihydroderivat entsteht, das ebenso leicht wieder zum Tetrazin oxydiert werden kann, wie Bisdiazoessigsäure zu Tetrazindicarbonsäure. Wir haben nunmehr dieses Reduktionsprodukt, das der Bisdiazoessigsäure entsprechende Dihydotetrazin, auch in fester Form isoliert. Dasselbe bildet hellgelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 125—126°, die sich im Gegensatz zu den beiden luftbeständigen isomeren Verbindungen, *N*- und *C*-Amidotriazol, schon an der Luft unter Rotfärbung leicht oxydieren. Mit salpetriger Säure entsteht daraus glatt Tetrazin zurück. In konzentrierter Salzsäure löst sich unser Dihydotetrazin für einen Augenblick klar auf, darauf scheiden sich glänzende Oktaeder ab von Hydrazinchlorid. Mit Schwefelsäure entsteht rasch Hydrazinsulfat neben Ameisensäure. Die Hydrolyse dieses echten sechsgliedrigen Dihydotetrazins ist also ganz analog dem bekannten Zerfall der zugehörigen Dicarbonsäure, der Bisdiazoessigsäure:



¹⁾ Diese Berichte **33**, III, 3679 [1904].

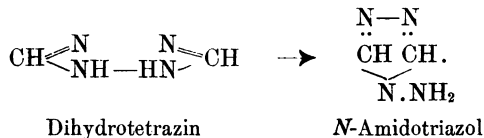
²⁾ Diese Berichte **40**, I, 86 [1907].

Bülow¹⁾ betrachtet die *N*-Amidotriazoldicarbonsäure als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure:



Nun erhielten wir aber bei der Zersetzung von Salzen der *N*-Amidotriazoldicarbonsäure mit Säuren in der Wärme stets unter Verlust von Kohlensäure *N*-Amidotriazol, welches letzteres gegen verdünnte Säuren, wie wir nochmals feststellten, sehr beständig ist und erst bei längerem Erhitzen damit im Rohr bei höherer Temperatur Hydrazinsalz liefert. Bisdiazoessigsäure zerfällt also bei der Hydrolyse unmittelbar in Hydrazin und Oxalsäure ohne Bildung des von Bülow angenommenen Zwischenprodukts.

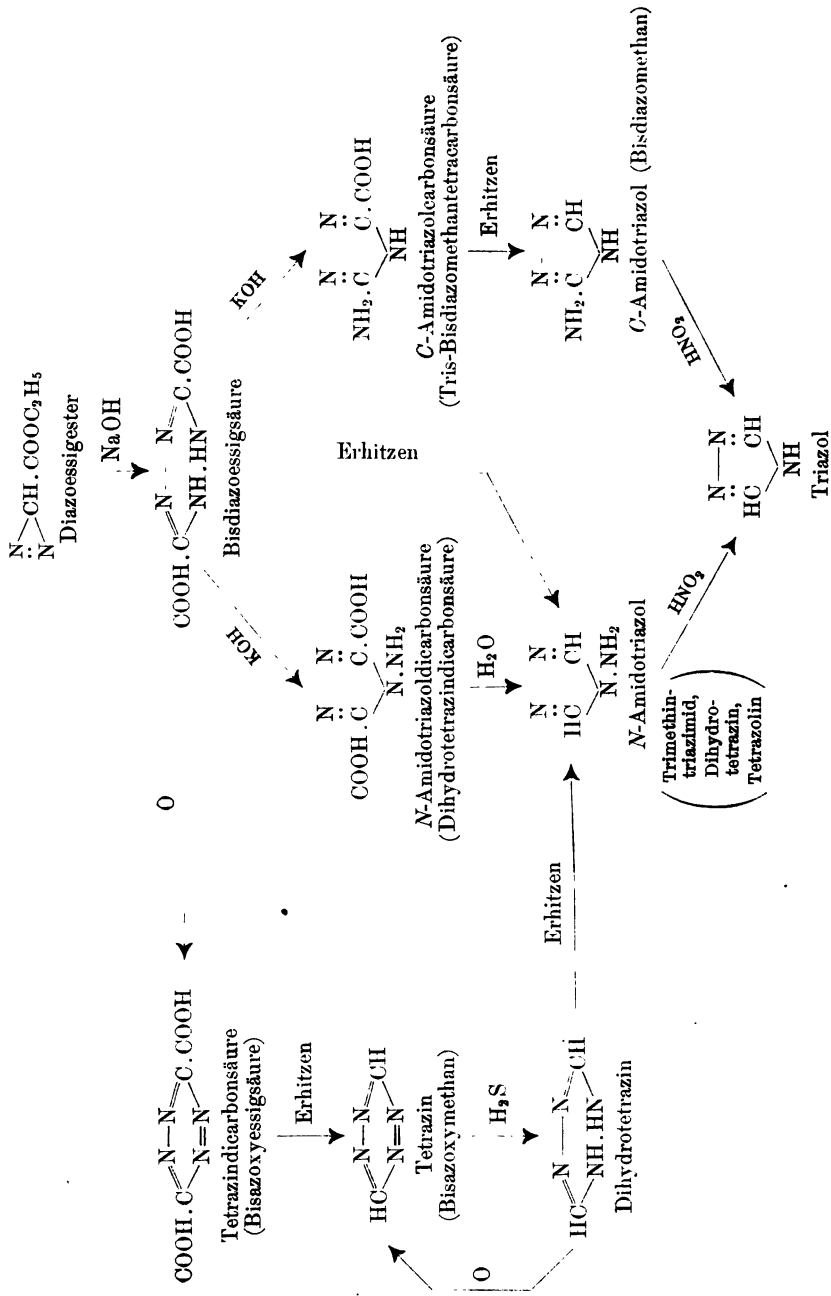
Beim Schmelzen geht Dihydotetrazin in *N*-Amidotriazol über:



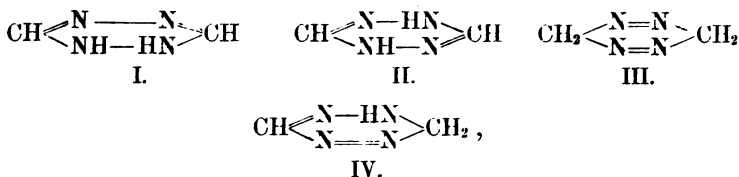
Hieraus dürfte sich auch die merkwürdige Bildung von *N*-Amidotriazol beim Erhitzen von Bisdiazoessigsäure erklären. Letztere wird hierbei zunächst unter Verlust ihrer beiden Carboxyle Dihydotetrazin liefern, das sich dann weiter in *N*-Amidotriazol umlagert.

In der nachfolgenden Tabelle finden sich die beschriebenen Umwandlungen in übersichtlicher Form zusammengestellt; die älteren, unrichtigen Bezeichnungen der Körper sind eingeklammert.

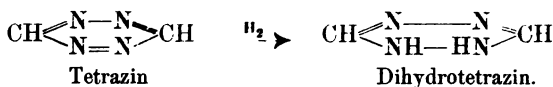
¹⁾ Diese Berichte 39, IV, 4109 [1906].



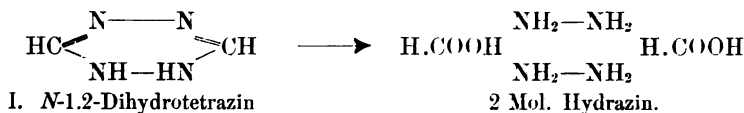
Unter den 4 strukturell in Betracht zu ziehenden Dihydro-tetrazinen¹⁾,



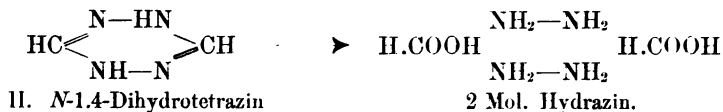
ist somit bis jetzt erst eines bekannt, nämlich das von uns durch Reduktion von Tetrazin gewonnene Dihydro-tetrazin:



Dieses echte *N*-1.2-Dihydro-tetrazin muß als Dihydrazo-Verbindung bei der Hydrolyse in je 2 Mol. Hydrazin und Ameisensäure zerfallen, wie in der Tat gefunden wurde:



Die gleiche Hydrolyse wird aber auch ein *N*-1.4-Dihydro-tetrazin von der Formel II erleiden:



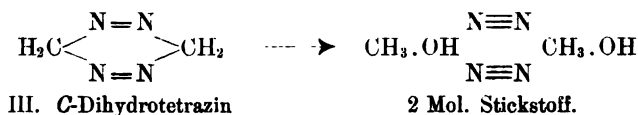
Hantzsch und Silberrad erteilen diese Formel dem »Trimethin-triazimid« von Curtius und Lang, das nach Bülow *N*-Amidotriazol darstellt.

Als ein *C*-Dihydro-tetrazin von der Formel III betrachten Hantzsch und Silberrad ihr »Bisdiazomethan«, während wir dasselbe mit dem *C*-Amidotriazol von Thiele und Manchot identifizieren konnten. Nach Hantzsch und Lehmann²⁾ entsteht die gleiche Verbindung auch aus Diazomethan im Sonnenlicht; wir sind zurzeit damit beschäftigt, zu untersuchen, ob hierbei wirklich *C*-Amidotriazol erhalten wird. Ein echtes *C*-Dihydro-tetrazin der Formel III müßte

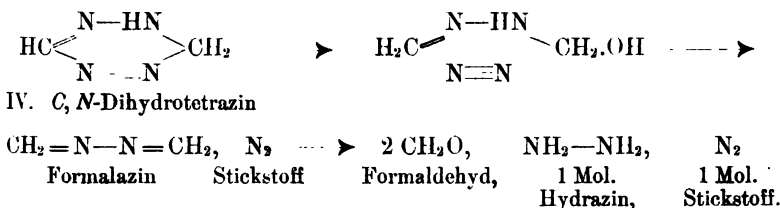
¹⁾ Diese Berichte 40, I, 86 [1907].

²⁾ Diese Berichte 34, II, 2522 [1901].

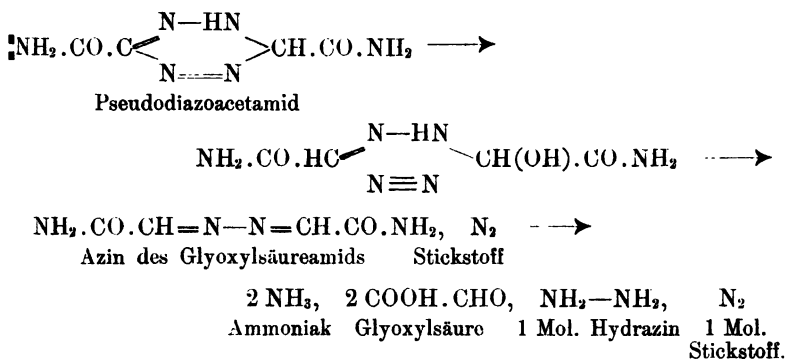
bei der Hydrolyse als Bisazoverbindung, wie Diazomethan selbst in je 2 Mol. Stickstoff und Methylalkohol zerfallen:



Von einem *C,N*-Dihydotetrazin der Formel IV leitet Ruhemann¹⁾ die Kondensationsprodukte seines »Tetrazolins« (*N*-Amidotriazols) mit Aldehyden ab. Als halb Hydrazo-, halb Azokörper müßte die freie Verbindung bei der Hydrolyse 1 Mol. Formalazin bzw. 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Hydrazin neben 1 Mol. Stickstoff liefern:



Ein derartiges Verhalten zeigt aber das Pseudodiazoacetamid²⁾, wie sein Zerfall in Stickstoff und das Azin des Glyoxylsäureamids bzw. Hydrazin, Glyoxylsäure und Ammoniak beweist:

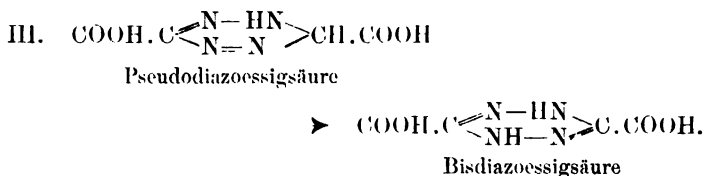


Pseudodiazoacetamid ist somit eindeutig als Dicarbonsäureamid des *C,N*-Dihydotetrazins von der Formel IV zu betrachten.

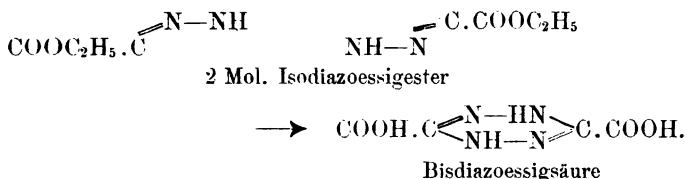
¹⁾ Diese Berichte 39, I, 1228 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, III, 3410, IV, 3776 [1906]; 40, I, 87 [1907].

Pseudodiazoessigsäure endlich geht mit Alkali, wie Silberrad¹⁾ und wir²⁾ bei ihrem Amid in der Tat fanden, in Bisdiazoessigsäure über; hierbei wandert die N-Doppelbindung der Dihydrötetrazindicarbonsäure in der gleichen Weise nach der Carboxylgruppe zu, wie dies A. v. Baeyer³⁾ für die C-Doppelbindung der entsprechenden *A*-1.5-Dihydrötetraphthalsäure beim Kochen mit Natronlauge beobachtet hat:

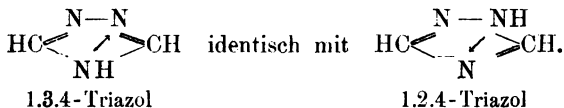


Daß bei der Bildung der Bisdiazoessigsäure zunächst Isodiazoessigester entsteht, wird ferner dadurch wahrscheinlich, daß Hantzsch und Lehmann⁴⁾ bei der Verseifung von Kaliumisodiazoessigester anstatt der monomolekularen Isodiazoessigsäure unter gleichzeitiger Kondensation die bimolekulare Bisdiazoessigsäure erhielten:



Bisdiazoessigsäure besäße danach also umgekehrt die Konstitution einer *N*-1.4-Dihydrötetrazindicarbonsäure von der Formel II.

Vielleicht liegt aber hier ein ähnlicher Tautomeriefall vor, wie er von Knorr⁵⁾ bei den Pyrazolen beobachtet wurde, und wie derselbe auch bei den Triazolen zu existieren scheint. Die Doppelbindungen im 5-gliedrigen Triazolring haben bei unbesetzter Imidgruppe keine bestimmte Lage:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 598 [1902].

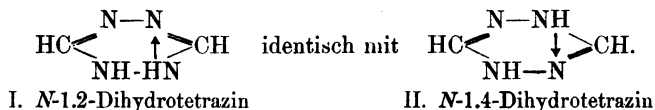
²⁾ Diese Berichte **39**, III, 3415 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. **251**, 270 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte **34**, II, 2516 [1901].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **279**, 188 [1894].

Überträgt man diese Erfahrung auf unser 6-gliedriges *N*-Dihydro-tetrazin, so stellen die Formeln I und II nur eine Verbindung dar:



Die beiden Dihydotetrazine III und IV dagegen würden zwei gesonderten Verbindungen entsprechen, denn ersteres enthält gar keine labile Imidogruppe mehr, während letzteres zwar noch ein Imidwasserstoffatom aufweist, eine Verschiebung aber nur unter gleichzeitiger Wanderung von an *C*-gebundenem Wasserstoff stattfinden kann:



Darstellung von *N*-amido-triazol-dicarbon-saurem Kalium und von *C*-Amido-triazol-carbonsäure aus Diazoessigester¹⁾.

100 g Diazoessigester wurden durch Erwärmen mit einer Lösung von 160 g Ätzkali in 120 g Wasser zunächst in bisdiazooessigsäures Kalium übergeführt und die Mischung nach Zusatz einer Lösung von 57 g Kali in 93 g Wasser im offenen Kolben längere Zeit (48—60 Stunden) auf dem Wasserbad erhitzt. Das gelbe bisdiazooessigsäure Kalium geht dabei allmählich fast völlig in Lösung; ein weißes Salz beginnt sich abzuscheiden. Hantzsch und Silberrad haben durch Schütteln mit viel Alkohol zunächst die Hauptmenge des überschüssigen Kalis entfernt und die hierbei entstehende ölige Fällung, in der krystallinische Massen suspendiert waren, mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Alkohol und darauf mit so viel Wasser unter Schütteln versetzt, daß die beiden Flüssigkeiten sich mischten. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte dann *N*-amidotriazoldicarbon-saures Kalium zugleich mit etwas unverändertem bisdiazooessigsäurem Salz aus und wurde von diesem durch Umkrystallisieren aus Wasser getrennt. Wir fanden es für vorteilhafter, den beim Erhitzen entstandenen weißen Niederschlag nach dem Abkühlen über Glaswolle abzusaugen; man erhält so direkt alle entstandene *N*-Amidotriazoldicarbon-säure in Form ihres in Wasser und besonders in starker Kalilauge schwer löslichen neutralen Kaliumsalzes. Eine geringe Beimengung von bisdiazooessigsäurem Kalium wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren leicht entfernt. Das reine Salz gibt mit salpetriger Säure keine Rotfärbung mehr. Bei der

¹⁾ Vergl. die Angaben von Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, I, 76 [1900].

Analyse erhielten wir mit den Angaben von Hantzsch und Silber-
rad übereinstimmende Werte.

0.2734 g Sbst.: 53.5 ccm N (18°, 766 mm). — 0.2515 g Sbst.: 0.1747 g
K₂SO₄.

C₄H₂O₄N₄K₂. Ber. N 22.58, K 31.44.

Gef. » 22.78, » 31.19.

Das alkalische Filtrat des *N*-amidotriazoldicarbon-sauren Kaliums haben wir mit 2½ L Alkohol in Portionen von je 500 ccm geschüttelt; die zunächst entstehende ölige Lauge erstarrte dabei zu einer weichen, salbenähnlichen Masse. Letztere wurde in 1 L Wasser gelöst, filtriert und dann mit etwa 200 ccm verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.10) unter Eiskühlung versetzt. Hierbei fiel die Hantzschsche Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure als flockige, voluminöse, im Überschuß von Säure lösliche Masse aus. Wir benutzten anfänglich nach der Vorschrift von Hantzsch und Silber-rad verdünnte Schwefelsäure zur Fällung, erhielten aber dabei die Säure mit sehr viel schwefelsaurem Kalium vermischt, so daß sie beim Erhitzen überhaupt nicht schmolz. Die mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte nach dem Trocknen annähernd den Schmp. 180—182°, bedurfte aber gleichfalls zur völligen Reinigung und Befreiung von Kaliumsalz eines öfteren (3—4-maligen) Umkrystallisierens aus heißem Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2666 g Sbst.: 0.2585 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 45.2 ccm N (14°, 758 mm). — 0.1264 g Sbst.: 44.2 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1467 g Sbst.: 51.3 ccm N (16°, 767 mm). — 0.1442 g Sbst.: 51.5 ccm N (18°, 768 mm).

C₃H₄O₂N₄ + ½ H₂O. Ber. C 26.24, H 3.67, N 40.94.

Gef. » 26.44, » 3.87, » 40.77, 41.05, 41.15, 41.70.

(Curtius u. Lang) » » 26.74, » 3.96, » 40.53.

(Hantzsch u. Silber-rad) » » 27.66, 27.98, » 3.20, » 39.00, 39.40.

Unsere Zahlen nähern sich den früheren Bestimmungen von Curtius und Lang und weichen beträchtlich ab von den von Hantzsch und Silber-rad erhaltenen Ergebnissen. Da die Säure in heißem Wasser nur sehr schwer löslich ist und außerdem hierbei ein großer Teil unter Entwicklung von Kohlensäure in »Bisdiazomethan« übergeht, versuchten wir, das Rohprodukt durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure zu reinigen. Das hierbei entstehende Produkt schmolz bei 196° und gab mit Natron-lauge bereits in der Kälte reichlich Ammoniak. Eine Prüfung auf etwa mit niedrigerisses Chlorammonium mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung verlief negativ. Die Fällung der Säure war also durch ihr Ammoniumsalz verunreinigt.

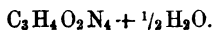
100 g Diazoessigester lieferten im Durchschnitt 10 g reines *N*-amidotriazoldicarbon-saures Kalium (9%) und 14 g rohe Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure (23%). Die Hauptmenge des angewandten

Esters wird also bei dem längeren Erhitzen mit Kali nach anderer Richtung hin zersetzt.

Zersetzung der Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure beim Schmelzen.

In einem mit seitlichem Ansatzrohr versehenen Kölbchen wurde unter Durchleiten eines trocknen kohlenstofffreien Luftstromes eine gewogene Menge reiner Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure im Luftbade allmählich auf 180—185° erhitzt. Mit dem Ansatzrohr des Kölbchens waren durch einen Schliff ein Chlorcalciumrohr und mit diesem 2 Natronkalkrohre in Verbindung. Die Gewichtszunahme des ersteren entsprach der entwickelten Menge Wasser, die der beiden letzteren ergab die bei der Zersetzung erhaltene Kohlensäure.

0.9918 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0670 g H₂O und 0.6160 g Rückstand. —
0.7416 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0383 g H₂O und 0.4658 g Rückstand.



Ber. C 8.75, H 0.73. (Bei der Zersetzung entstandenes CO₂ und H₂O).
Gef. » 8.40, 8.84. » 0.76. 0.58.

Daß hierbei nur Wasser und Kohlensäure neben Bisdiazomethan entstehen, ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der Summe der Gewichte des entstandenen Wassers, Kohlendioxyds und Rückstandes mit der angewandten Menge Säure:

CO₂ + H₂O + Rückstand = Angewandte Substanzmenge.

I.	0.3056	0.0670	0.6160.	Abgewogen	0.9918 g.	Gef.	0.9886 g.
II.	0.2405	0.0383	0.4658	»	0.7416 »	»	0.7446 »

Dieser Verlauf der Zersetzung schließt ebenso wie die vorher mitgeteilten Analysen die von Hantzsch und Silberrad angenommene Formel einer Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure, C₆H₈N₁₂(COOH)₄, mit Sicherheit aus, denn danach würde beim Schmelzen kein Wasser, dafür aber beträchtlich mehr Kohlensäure entweichen, als wir fanden.

Der beim Schmelzen von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure erhaltene Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer kaum gefärbten kristallinen Masse, die bei 157° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 159°. Hantzsch und Silberrad geben für reines, durch Sublimation gewonnenes Bisdiazomethan 154° an.

Titration der Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure.

Da sich das Molekulargewicht der Säure infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und der Unlöslichkeit in anderen Medien nicht bestimmen läßt, versuchten wir, durch Titration das Äquivalentgewicht zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde die Säure in über-

schüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst und unter Anwendung von Lackmus als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure zurückeritriert.

0.1625 g Sbst. verbrauchten 11.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2771 g Sbst. verbrauchten 19.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_3H_4O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Äquivalentgewicht. Ber. 137. Gef. 141.3, 141.4.

Da wir sowohl bei der Bisdiazoessigsäure als auch bei der Zersetzung der Tetrazindicarbonsäure mit Wasser schwer lösliche saure Salze von Dicarbonsäuren beobachteten, glaubten wir anfangs, daß auch in der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure ein ähnliches Salz einer Dicarbonsäure vorliege von der Zusammensetzung $C_4H_4O_4N_4$, $C_2H_4N_4 + H_2O$ (vergl. theor. Teil). Ein derartiges Salz müßte aber bei der Titration ein doppelt so großes Äquivalentgewicht, nämlich 274 ergeben. Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure ist also weder eine Tetra- noch eine Dicarbonsäure, sondern entspricht mit Sicherheit der Zusammensetzung einer Monocarbonsäure des Ringes $C_2H_4N_4$.

Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure (C-Amido-triazol-carbonsäure).

In der Literatur findet sich bereits eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_4O_2N_4$ und vom gleichen Schmp. 182° von Thiele und Manchot¹⁾ als Amido-triazol-carbonsäure beschrieben. Letztere gibt beim Schmelzen ein Amidotriazol, $C_2H_4N_4$, vom Schmp. 159° . In der Tat ist Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure identisch mit Amido-triazol-carbonsäure und das sogenannte Bis-diazomethan identisch mit C-Amido-triazol.

Wie wir bereits bemerkten, entsteht beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure mit Salzsäure eine durch ihr Ammoniumsalz verunreinigte Fällung der Säure vom Schmp. 196° ; genau die gleiche Erscheinung beobachteten Thiele und Manchot²⁾ bei der Fällung ihrer Amidotriazolcarbonsäure aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure. Der Schmelzpunkt lag gleichfalls bei 196° , und die Analyse ergab Werte, die sich denen einer Molekularaddition von 1 Mol. Amidosäure und 1 Mol. Ammoniumsalz näherten.

Beim Eindampfen einer Lösung von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure in überschüssigem Ammoniak im Vakuum hinterblieb ein in kaltem Wasser schwer löslicher, weißer, krystallinischer Rückstand, der bei 201° unter Zersetzung schmolz. Derselbe stellt nicht das erwartete neutrale, sondern ein saures Ammoniumsalz von der eben erwähnten Zusammensetzung dar.

¹⁾ Ann. d. Chem. **303**, 51 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. **303**, 53 [1898].

0.1314 g Sbst.: 52.1 ccm N (18°, 757 mm).

$C_3H_7O_2N_5$ (neutrales Ammoniumsalz). Ber. N 48.28,
 $C_3H_7O_2N_5 + C_3H_4O_2N_4$ (saurer » » » 46.15.
 Gef. » 45.61.

Thiele und Manchot reinigten die Amidotriazolcarbonsäure zur Analyse durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und fanden nach dem Trocknen über Schwefelsäure auf die wasserfreie Säure $C_3H_4O_2N_4$ stimmende Zahlen. Ein nach ihren Angaben aus Oxalylamidoguanidin gewonnenes Vergleichspräparat enthielt, 2 Stunden auf 100° im Vakuum erhitzt, annähernd die hierfür erforderliche Menge Stickstoff.

0.1147 g Sbst.: 44.4 ccm N (18°, 758 mm).

$C_3H_4O_2N_4$. Ber. N 43.7. Gef. N 44.59.

Als wir aber dasselbe Präparat wie oben zur Analyse der sogenannten Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure aus Wasser umkrystallisierten, erhielten wir nach 3-tägigem Trocknen der fein gepulverten Substanz im Vakuum über Schwefelsäure gleichfalls auf die $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthaltende Säure stimmende Werte.

0.1675 g Sbst.: 60.6 ccm N (17°, 755 mm).

$C_3H_4O_2N_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. N 40.94. Gef. N 41.7.

Zur weiteren Prüfung stellten wir nach den Angaben von Thiele und Manchot aus unserer aus Bisdiazooessigsäure gewonnenen Säure folgende Derivate dar.

Das Chlorhydrat der Säure zeigte den gleichen Schmp. 171—172°, wie Thiele und Manchot angeben. Für den mit alkoholischer Salzsäure erhaltenen Äthylester fanden wir nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 248° (Thiele und Manchot 247°). Endlich bereiteten wir auch durch Eintragen der konzentrierten alkalischen Lösung der Säure und Natriumnitrit in konzentrierte Salzsäure unter Kühlung die explosive Diazotriazolcarbonsäure. Letztere verhielt sich ganz wie Thiele und Manchot angeben: Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol trat lebhafte Stickstoffentwicklung und starker Geruch nach Aldehyd auf. Nach längerem Kochen hinterließ die alkoholische Lösung beim Eindampfen einen zunächst schmierigen Rückstand, aus dem mit Benzol leicht reines Triazol vom Schmp. 120° erhalten werden konnte; dasselbe lieferte in wäßriger Lösung mit Kupfersulfat das charakteristische himmelblaue Triazolkupfer.

Bisdiazomethan (C-Amido-triazol).

Um des weiteren die Identität des sogenannten Bisdiazomethans mit dem C-Amido-triazol mit Sicherheit festzustellen, haben wir auch von ersterem eine Reihe charakteristischer, von Thiele und Manchot bereits beschriebener Derivate dargestellt. Das Pikrat

schmolz, aus Wasser umkrystallisiert, bei 231° unter Zersetzung (Thiele und Manchot fanden 227—228°). Die diazotierte Lösung gab mit salzsaurem Dimethylanilin eine prachtvoll violettrot gefärbte Flüssigkeit, aus der mit Natriumacetat Triazol-diazodimethylanilin als gelbroter Niederschlag ausfiel; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol fanden wir in Übereinstimmung mit Thiele und Manchot einen Schmelzpunkt von 250°. Das weiter nach ihren Angaben dargestellte Chlor-triazol sublimierte leicht in weißen Nadeln und schmolz, aus Benzol umkrystallisiert, bei 168—169°. (Thiele und Manchot geben 167.5° an.)

Das seither noch nicht beschriebene Chlorhydrat des *C*-Amido-triazols, $\text{HCl, NH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{NH.N} \\ \text{N} \end{array} \text{>CH}$, entsteht leicht auf folgende Weise:

4 g Amidotriazol werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Schütteln mit 100 ccm ätherischer Salzsäure versetzt. Der entstehende, weiße, krystalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 5.2 g. Das Salz ist in warmem Alkohol spielend, weniger in kaltem löslich und krystallisiert daraus bei längerem Stehen in harten, weißen, warzenförmig vereinigten Krystallen, die bei 153° schmelzen.

0.2232 g Sbst.: 0.2615 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$, HCl. Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 28.97.

Merkwürdigerweise schmilzt salzsaures *C*-Amido-triazol bei genau der gleichen Temperatur wie *N*-Amido-triazolchlorhydrat! Für letzteres wird in der Literatur ein Schmelzpunkt von 151° angegeben; wir fanden denselben etwas höher, nämlich bei 153°. Dampft man *C*-Amidotriazol mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad ein, so entsteht ebenfalls nur *C*-Amidotriazolchlorhydrat. Der hierbei erhaltene Rückstand zeigte den Schmp. 153° und ließ sich diazotieren; die diazotierte Flüssigkeit gab mit Dimethylanilin das oben erwähnte Triazolazodimethylanilin. Es gelang uns in keinem Falle, *C*-Amido-triazol mit Salzsäure in *N*-Amidotriazol überzuführen.

Benzal-*C*-Amido-triazol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH:N} \begin{array}{l} \text{NH.N} \\ \text{N} \end{array} \text{>CH}$.

Ruhemann¹⁾ hat vor kurzem gezeigt, daß das nunmehr als *C*-Amidotriazol erkannte Bisdiazomethan bei Gegenwart von Piperidin sich leicht mit Salicylaldehyd kondensiert. Zum Vergleich mit der

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 1268 [1906].

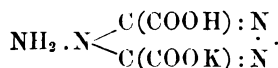
bereits von Stollé¹⁾ beschriebenen Benzalverbindung des *N*-Amidotriazols vom Schmp. 171° stellten wir in ähnlicher Weise Benzal-*C*-Amidotriazol dar. Eine Lösung von 0.42 g *C*-Amidotriazol in 10 ccm absolutem Alkohol wurde mit 1 g Benzaldehyd unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin 12 Stunden stehen gelassen. Der entstandene, feinkrystallinische, weiße Niederschlag schmolz bei 210° und war in allen Medien äußerst schwer löslich.

0.1426 g Sbst.: 39.8 ccm N (17°, 753 mm).

$C_9H_8N_4$. Ber. N 32.56. Gef. N 32.09.

Benzal-*C*-Amidotriazol ist somit durch seinen Schmelzpunkt und durch seine geringe Löslichkeit scharf verschieden von dem entsprechenden Benzal-*N*-Amidotriazol. In wäßriger Lösung gab *C*-Amidotriazol mit Benzaldehyd weder allein noch auf Zusatz von Soda eine Kondensation.

Saures *N*-amido-triazol-dicarbon-saures Kalium,



2.48 g neutrales *N*-amidotriazoldicarbon-saures Kalium werden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst und unter Eiskühlung auf einmal mit 15 ccm *n*-Salzsäure, entsprechend 1½ Mol.-Gew., versetzt. Der entstehende, aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Niederschlag wurde nach 1-stündigem Stehen abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen. Ausbeute 1.7 g. Da schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser Zersetzung erfolgt, wurde das Rohprodukt nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure der Analyse unterworfen.

0.2088 g Sbst.: 47.4 ccm N (16°, 770 mm). — 0.2383 g Sbst.: 56.2 ccm N (18°, 754 mm). — 0.4019 g Sbst.: 0.1638 g K_2SO_4 . — 0.3867 g Sbst.: 0.1579 g K_2SO_4 .

$C_4H_3O_4N_4K$. Ber. N 26.67, K 18.58.

Gef. » 26.82, 27.02, » 18.30, 18.34.

Das saure Kaliumsalz schmolz bei derselben Temperatur 287° unter Zersetzung, wie Hantzsch und Silberrad für die durch Sättigen von neutralem *N*-amidotriazoldicarbon-saurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure gewonnene vermeintliche freie Säure angeben. Es dürfte darum die Identität beider Verbindungen kaum zweifelhaft sein. Die mit Eisessig in großem Überschuß (30 Mol.) erhaltenen Fällungen aus der wäßrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes erwiesen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 68, 468 [1903]; diese Berichte 39, I, 827 [1906].

sich durch ihren Schmp. 287° und sonstigen Eigenschaften ebenfalls als das saure Salz der Säure.

Besonders charakteristisch für saures *N*-amidotriazoldicarbon-saures Kalium ist seine leichte Zersetzlichkeit beim Erwärmen mit Wasser. Schon bei gelindem Erhitzen geht das in kaltem Wasser schwer lösliche Salz unter stürmischer Kohlensäureentwicklung in Lösung. Wir hofften anfangs, auf diesem Wege zu der, der *N*-Amido-triazoldicarbon-säure entsprechenden Monocarbon-säure zu gelangen. Nach der quantitativen Bestimmung der entwickelten Kohlensäure verläuft indessen die Zersetzung in anderem Sinne. Es wurde näm-lich mehr Kohlensäure erhalten, als einem Moleküle entspricht.

0.5957 g Subst. gaben beim Kochen mit Wasser 0.7248 g BaCO₃.

C₄H₃O₄N₄K. Ber. C (für 1 CO₂) 5.71. Gef C 7.39.

Die wäßrige Lösung reagierte nach dem Kochen alkalisch und hinterließ beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. Derselbe gab mit Salzsäure Kohlendioxyd, die salzsaure Lösung lieferte nach dem Übersättigen mit Soda auf Zusatz von Benzaldehyd nach einigem Stehen das von Stollé¹⁾ beschriebene Benzaldihydrotetrazin (Benzal-amidotriazol) vom Schmp. 171°. Bei der Zersetzung des sauren Salzes mit Wasser werden somit beide Carboxyle abgespalten unter Bildung von *N*-Amidotriazol.

Wir versuchten endlich, durch Zersetzung des bereits von Hantzsch und Silberrad beschriebenen *N*-amidotriazoldicarbon-sauren Silbers mit Schwefelwasserstoff zur freien Säure zu gelangen. Frisch gefälltes Silbersalz wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Absitzen des Schwefelsilbers wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Der schön krystallinische, weiße Rückstand war bis auf einen geringen Rest in absolutem Alkohol leicht löslich; beim Verdunsten der alkoho-lischen Lösung hinterblieb reines *N*-Aminotriazol vom Schmp. 82—83°. Die daraus mit Benzaldehyd wie oben gewonnene Benzalverbindung zeigte gleichfalls den richtigen Schmp. 171°.

Chlorhydrat des *N*-Amido-triazols, HCl, NH₂.N $\begin{matrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{matrix}$.

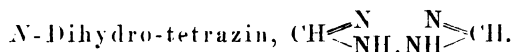
9.92 g *N*-amidotriazoldicarbon-saures Kalium wurden mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.10) auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Bereits beim Erwärmen trat lebhafte Kohlen-säureentwicklung ein. Durch Auskochen des krystallinischen Rück-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 468 [1903]; diese Berichte 39, I, 827 [1906].

standes mit absolutem Alkohol wurden 4.2 g (ber. 4.8 g) reines *N*-Amidotriazolechlorhydrat von den bekannten Eigenschaften erhalten.

Dasselbe ist gegen kochende, verdünnte Salzsäure beständig: 0.6 g wurden mit 8.3 ccm (10 Mol.) obiger Säure 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen nur unverändertes Chlorhydrat. Letzteres gab mit Benzaldehyd kein Benzalazin und war also frei von Hydrazinchlorhydrat.

Hantzsch und Silberrad¹⁾ erhielten aus freiem *N*-Amidotriazol mit roten Gasen Triazolnitrat; dieses wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150° in das Chlorhydrat verwandelt und letzteres mit Silberoxyd in freies Triazol übergeführt. Viel einfacher ist folgende Methode: *N*-Amidotriazolechlorhydrat und Natriumnitrit werden in äquimolekularer Menge in wäßriger Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand liefert beim Auskochen mit Benzol direkt reines Triazol vom Schmp. 120.5° in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln. Ausbeute: quantitativ.



Zur Darstellung ganz reinen 1.2.4.5-Tetrazins bereiteten wir zunächst in ähnlicher Weise, wie früher erwähnt²⁾, reine Tetrazindicarbonsäure durch Zersetzung ihres Natriumsalzes mit Salzsäure. Bis-diazoessigsäure wurde in Natriumacetatlösung aufgenommen, mit dem Doppelten der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und unter guter Kühlung mit Essigsäure angesäuert. Nach 2-stündigem Stehen wird das gebildete tetrazindicarbonsaure Natrium mit Alkohol ausgefällt und nach dem Absaugen in konzentrierter wäßriger Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Hierbei scheidet sich die Säure in prachtvoll violettroten Blättchen aus. Zur völligen Entfernung mechanisch anhaftenden Wassers muß man dieselben fein zerreiben und längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure trocknen, da wasserhaltige Säure beim Erhitzen nur wenig oder gar kein Tetrazin³⁾ liefert.

0.5 g reines Tetrazin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die dunkelrote Lösung war schon nach wenigen Minuten völlig entfärbt. Die durch abgeschiedenen Schwefel milchig trübe Flüssigkeit wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und das Filtrat von neuem im Vakuum zur Trockne gebracht. Der hellgelbe, krystallinische Rück-

¹⁾ Diese Berichte **33**, I, 85 [1900].

²⁾ Diese Berichte **39**, III, 3418 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **40**, I, 87 [1907].

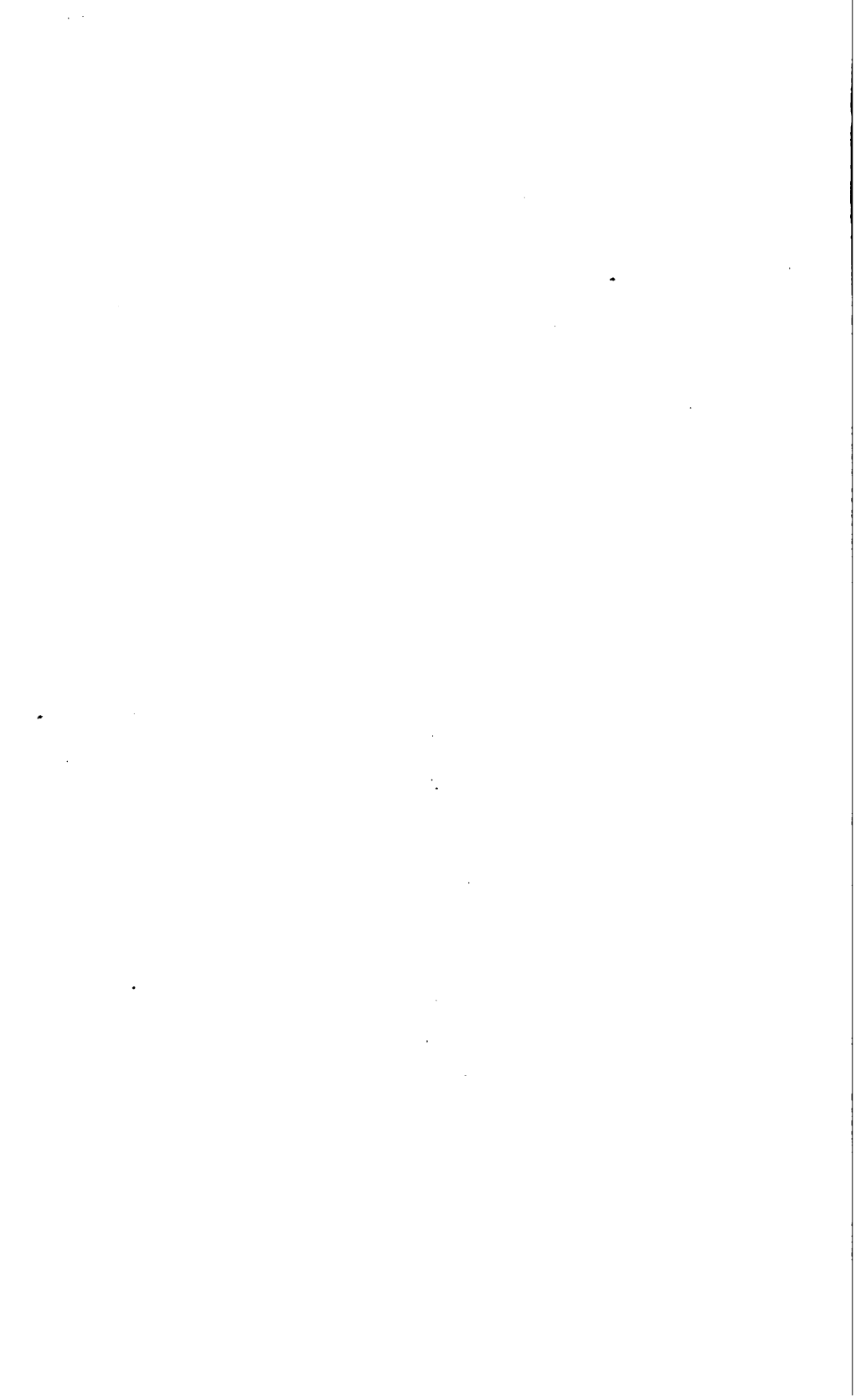
stand (0.45 g) ist in Wasser spielend löslich, leicht in Alkohol, schwerer in Äther oder Benzol und wurde aus letzteren beiden Medien in glänzenden, hellgelben, schräg abgeschnittenen Prismen erhalten, die lebhaft polarisieren und parallel der Längsrichtung auslöschen. Die Substanz schmilzt bei 125—126° und erstarrt beim Erkalten wieder kristallinisch; sie zeigte nunmehr annähernd den Schmelzpunkt des *N*-Amidotriazols.

Dihydrötetrazin reagiert schwach sauer und wirkt stark reduzierend, indem es äußerst leicht unter Sauerstoffaufnahme wieder in Tetrazin zurückverwandelt wird. Silbernitratlösung wird rasch unter Rotfärbung reduziert, Fehlingsche Lösung wird schon durch Spuren braun bis grün gefärbt. Mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure usw., tritt rasch Oxydation zu dem roten Tetrazin ein, auch schon beim Liegen an der Luft oder beim Schütteln der Lösung in Äther oder Benzol. Diese Rotfärbung bildet eine äußerst empfindliche Reaktion auf Dihydrötetrazin. Eine Spur des Körpers wird in einigen Tropfen Wasser gelöst, ein Körnchen Natriumnitrit zugefügt, mit Äther überschichtet und mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit färbt sich rötlich, beim Schütteln erscheint die ätherische Lösung sofort prachtvoll tief violettrot.

Übergießt man Dihydrötetrazin mit konzentrierter Salzsäure, so löst es sich für einen Augenblick klar auf, unmittelbar darauf aber scheiden sich farblose Oktaeder ab, die alle Eigenschaften des Hydrazinchlorhydrats (als Benzalazin, Schmp. 93°, identifiziert) besitzen. Bei kurzen Stehen mit verdünnter Schwefelsäure fällt Hydrazinsulfat aus, beim Erwärmen damit entweichen stechend nach Salzsäure riechende, sauer reagierende Dämpfe: Bildung von Ameisensäure.

Bildung von *N*-Amido-triazol aus *N*-Dihydro-tetrazin.

0.1 g Dihydrötetrazin vom Schmp. 125—126° wurden in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen erhitzt. Die Substanz zersetzte sich dabei unter Gasentwicklung (Ammoniakgeruch). Die wieder erstarrte Schmelze wurde in einigen Tropfen abs. Alkohols gelöst und mit wasserfreiem Äther versetzt. Aus der milchig trüben Flüssigkeit schieden sich nach mehrstündigem Stehen lange, weiße Nadeln ab, die scharf bei 82—83° schmolzen und sich als in jeder Weise mit dem auf anderem Weg dargestellten *N*-Amidotriazol identisch erwiesen. Die wäßrige Lösung der Substanz gab mit Benzaldehyd nach längerem Stehen die charakteristische, aus feinen Nadeln bestehende Benzalverbindung vom Schmp. 171°.



SONDERABDRUCK.

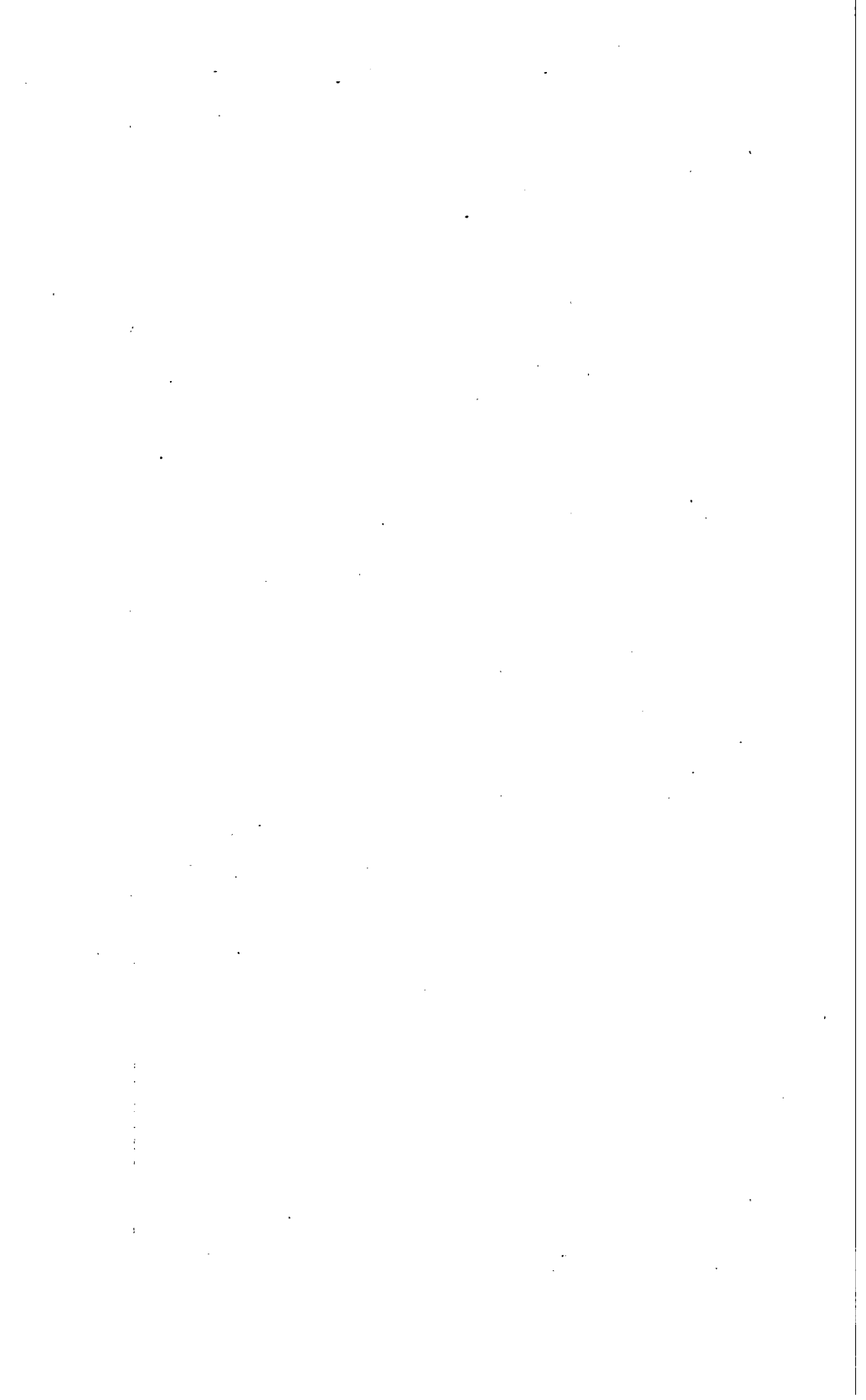
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXX. HEFT 5.

10.

166. Th Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die Hydrolyse der 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure.

BERLIN 1907.

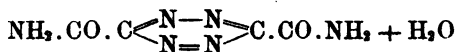


166. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die Hydrolyse der 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure.

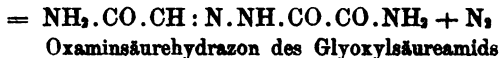
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

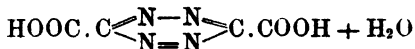
In unserer Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudo-diazoacetamid«¹⁾ haben wir gezeigt, daß das bei der Oxydation von Pseudo- oder Bisdiazoacetamid entstehende Tetrazin-dicarbonensäureamid beim Erwärmen mit Wasser im Sinne der Gleichung:



Tetrazindicarbonensäureamid



in Stickstoff und das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids zerfällt. Wir haben bereits damals die Vermutung ausgesprochen, daß die Hydrolyse der freien Tetrazin-dicarbonensäure in ähnlichem Sinne verlaufen werde²⁾:



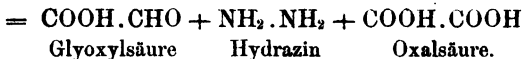
Tetrazindicarbonensäure



In der Tat erhielten wir hierbei Glyoxylsäure, Hydrazin und Oxalsäure, die sekundären Spaltungsprodukte des primär entstandenen Oxalsäurehydrazons der Glyoxylsäure³⁾:



Oxalsäurehydrazon der Glyoxylsäure



Bei der näheren Untersuchung der Hydrolyse der Tetrazin-dicarbonensäure ist es uns nunmehr gelungen, sämtliche hierbei zu erwartenden Zwischenprodukte als solche zu fassen.

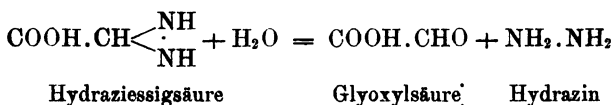
Nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann⁴⁾ entsteht beim vorsichtigen Digerieren reiner Bisazoxyessigsäure (Tetrazindicarbonensäure) mit Wasser bei 25—30° in reichlicher Menge eine bei etwa 190° schmelzende Verbindung von stark saurer Reaktion, deren

¹⁾ Diese Berichte 39, 3421 [1906]. ²⁾ Ebenda, 3422.

³⁾ Ebenda, 3436.

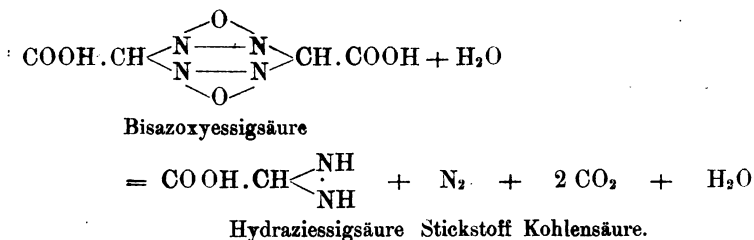
⁴⁾ Diese Berichte 33, 3680 [1900].

Analysen auf die Formel $C_2H_4O_2N_2 + \frac{1}{2} H_2O$ stimmende Werte ergaben. Dieselbe wurde von ihnen als Hydraziessigsäure mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser aufgefaßt. Denn mit Säuren wurde sofort Hydrazin abgespalten, während die daneben im Sinne der Gleichung:



zu erwartende Glyoxylsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Statt dessen erhielten sie reichliche Mengen Oxalsäure, während die bereits früher von Curtius und Jay¹⁾ beschriebenen Salze der Hydraziessigsäure mit Säuren glatt in Hydrazin und Glyoxylsäure zerfallen.

Nach Hantzsch und Lehmann verläuft die Hydrolyse der Bisazoxyessigsäure (Tetrazindicarbonsäure) im Sinne nachstehender Gleichung:



Die erhaltene Menge Stickstoff fanden sie mit dieser Auffassung im Einklang, die entstandene Kohlensäure wurde nur qualitativ nachgewiesen.

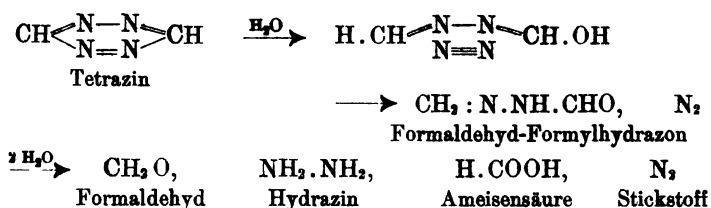
Wir fanden, daß Tetrazindicarbonsäure bei der Zersetzung mit Wasser oder Säuren anstatt der Hälfte annähernd nur $\frac{1}{3}$ des Gesamtstickstoffs verliert; die Menge der daneben entwickelten Kohlensäure war so gering, daß sie nicht von einer Zersetzung im Sinne obiger Gleichung herrühren kann, sondern vielmehr einer Nebenreaktion zugeschrieben werden muß.

Die Hydrolyse der Tetrazin-dicarbonsäure verläuft also weniger glatt als die ihres Amids, das beim Erwärmen mit Wasser quantitativ die erwartete Menge Stickstoff und gar keine Kohlensäure verliert²⁾. Das gleiche gilt, wie wir neuerdings fanden, für die Zer-

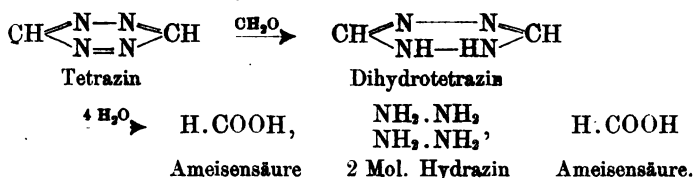
¹⁾ Diese Berichte 27, 777 [1894].

²⁾ Diese Berichte 39, 3431 [1906].

setzung der carboxylfreien Verbindung, des Tetrazins selbst. Im Sinne des Schemas:



sollte man hierbei je ein Molekül Formaldehyd, Hydrazin, Ameisensäure und Stickstoff erwarten. Statt dessen erhielten wir bedeutend weniger Stickstoff, mehr Hydrazin und keinen Formaldehyd. Dieser Befund kann so erklärt werden, daß der zunächst entstehende Formaldehyd noch unverändertes Tetrazin zu Dihydro-tetrazin reduziert, welch letzteres bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, dafür aber zwei Mol. Hydrazin liefert:



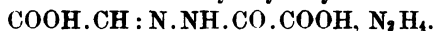
Die von uns bei der Hydrolyse des Tetrazins erhaltenen Mengen Stickstoff und Hydrazin stehen in der Tat mit dieser Auffassung im Einklang.

Zu unseren Versuchen verwandten wir ganz reine Tetrazin-dicarbonsäure. Dieselbe war nach dem unten näher angegebenen Verfahren aus Bisdiazoessigsäure in wäßriger Lösung durch Oxydation mit salpetriger Säure dargestellt. Diese ganz reine Säure gab beim Digerieren mit Wasser bei 25—30° bis zur Entfärbung beim Abkühlen nur einen äußerst geringen Niederschlag von den von Hantzsch und Lehmann angegebenen Eigenschaften. Die Substanz sinterte bei 190° stark zusammen, völlige Zersetzung erfolgte erst bei 243°. In reichlicherer Menge erhielten wir die gleiche Verbindung bei kurzem Aufkochen der Tetrazindicarbonsäure mit Wasser bis zur Entfärbung. Nach Hantzsch und Lehmann¹⁾ entsteht hierbei stets Oxalsäure wir konnten in der erhaltenen Flüssigkeit niemals Oxalsäure, wohl aber stets Glyoxylsäure nachweisen. Die abweichenden Beobachtungen von Hantzsch und Lehmann dürften wohl darauf zurückzuführen sein, daß dieselben aus Bisdiazoessigsäure durch Überleiten von roten Gasen gewonnene Tetrazindicarbonsäure zu ihren Versuchen ver-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3680 [1900].

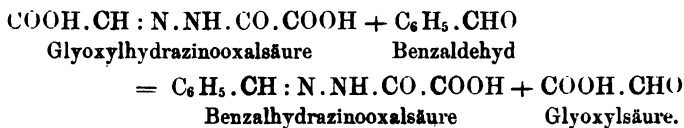
wandten. Derartige Präparate halten aber, wie wir fanden, sehr leicht auch nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Kali geringe Mengen Salpetersäure zurück, welche letztere eine sofortige weitere Zersetzung der zunächst entstehenden Spaltungsprodukte der Tetrazindicarbonsäure veranlaßt.

Als wir bei der näheren Untersuchung der »Hydraziessigsäure« von Hantzsch und Lehmann die Menge des mit ganz verdünnten Säuren bereits in der Kälte entstehenden Hydrazins quantitativ bestimmten und das Filtrat vom Benzalazin zur Trockne verdampften, konnten wir darin leicht neben Oxalsäure weitere reichliche Mengen von Hydrazin nachweisen. Die Verbindung enthält darnach Hydrazin in zweierlei Form gebunden und kann schon darum keine Hydraziessigsäure sein. Die äußerst leichte Abspaltbarkeit der Hälfte des Hydrazins brachte uns auf den Gedanken, daß in der fraglichen Substanz ein saures Hydrazinsalz einer zweibasischen Säure vorliege. Die Richtigkeit dieser Vermutung konnten wir dadurch bestätigen, daß wir genau die gleiche Verbindung aus den Filtraten der Hydraziessigsäure auf Zusatz von Hydrazinhydrat erhielten. Die endgültige Aufklärung brachte die eingehende Untersuchung der Hydrolyse dieser sogenannten Hydraziessigsäure; dieselbe ist danach das saure Hydrazinsalz der zweibasischen Glyoxylhydrazinooxalsäure,



Was die Bildung von Hydrazin bei der Hydrolyse der Tetrazindicarbonsäure anbelangt, so rührt das Hydrazin jedenfalls nicht von einer Spaltung der primär entstehenden Glyoxylhydrazinooxalsäure her, da in diesem Falle außer Glyoxylsäure Oxalsäure in der Flüssigkeit enthalten sein müßte. Vielleicht geht ein Teil der Tetrazindicarbonsäure hierbei unter Kohlensäureentwicklung (Abspaltung der Carboxyle), die wir ja in der Tat beobachteten, in Tetrazin über, welches letzteres, wie wir fanden, bei der Hydrolyse ohne Bildung von Oxalsäure nebenbei Hydrazin liefert.

Die freie Glyoxylhydrazinooxalsäure selbst ist in Wasser leicht löslich und in der aus Tetrazindicarbonsäure beim Digerieren mit Wasser entstehenden Lösung in reichlicher Menge enthalten; versetzt man nämlich diese Flüssigkeit mit Benzaldehyd, so scheidet sich nach einiger Zeit die schwer lösliche, einbasische Benzalhydrazinooxalsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, ab, indem der Benzaldehyd die Glyoxylsäure aus dem Molekül verdrängt im Sinne der Gleichung:



hitzen versprühendes Silbersalz. Wir erhielten die gleiche Verbindung, wie Hantzsch und Lehmann angeben, sowohl aus dem sauren Hydrazinsalz der Glyoxylhydrazinooxalsäure, als auch direkt aus Tetrazindicarbonsäure nach dem Zersetzen mit Wasser. Bei der Analyse fanden wir aber bedeutend mehr Silber als Hantzsch und Lehmann und ebenfalls mehr, als sich für neutrales glyoxylhydrazinooxalsaures Silber berechnet. Dementsprechend beobachteten wir, daß die wäßrige Lösung der Säure auch bei vorheriger genauer Neutralisation auf Zusatz von Silbernitrat sofort stark saure Reaktion annimmt; es tritt somit offenbar Silber in die Imidogruppe ein unter Freiwerden von Salpetersäure. Merkwürdigerweise reagierte aber auch das erhaltene Silbersalz noch deutlich sauer.

Wir stellten endlich nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ aus dem Silbersalz der Glyoxylhydrazinooxalsäure mit Jodmethyl den Methylester dar, der bei 117° schmolz. Hantzsch und Lehmann fanden 102°. Die Analyse ergab annähernd auf einen sauren Methylester von der Formel $\text{COOH.CH:N.NH.CO.COCH}_3$ stimmende Werte. Die Substanz war leicht löslich in Wasser, die wäßrige Lösung reagierte, wie schon Hantzsch und Lehmann angeben und auf eine Verseifung des »Hydrazieessigsäuremethylesters« zurückführen, unmittelbar deutlich sauer. Dagegen gelang es uns nicht, wie ja auch zu erwarten war, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd²⁾ Diazoessigeste zu erhalten.

Nach Hantzsch und Lehmann²⁾ entsteht die sogenannte Hydraziessigsäure ferner leicht und quantitativ durch Reduktion von Bisdiazoessigsäure und Tetrazin-dicarbonsäure mit Natriumamalgam in wäßriger Lösung bei 0°. Nach unseren Beobachtungen wird Bisdiazoessigsäure bei 0° von Natriumamalgam kaum angegriffen, bei gewöhnlicher Temperatur aber wird die Flüssigkeit allmählich entfärbt unter Entwicklung von Ammoniak. Von einem näheren Studium dieser Reaktion haben wir vorläufig abgesehen, da die Entstehung des sauren Hydrazinsalzes der Glyoxylhydrazinooxalsäure hierbei von vornherein ausgeschlossen ist.

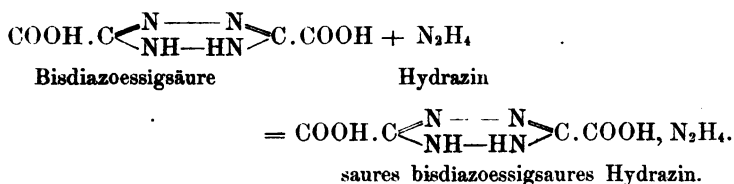
Die Bildung schwer löslicher, saurer Diammoniumsalze zweibasischer Säuren haben wir auch bei der Bisdiazoessigsäure beobachtet. Beim Umkrystallisieren von Bisdiazoessigsäure aus Wasser fanden wir nämlich, daß zunächst gelbe, glänzende Blättchen sich abscheiden, welche die bekannte 2 Mol. Wasser enthaltende Modifikation der Bisdiazoessigsäure vom Schmp. 149—155° darstellen. Aus dem Filtrate davon aber erhielten wir bei längerem

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3683 [1900].

²⁾ Diese Berichte **33**, 3683 [1900].

²⁾ Ebenda S. 3684.

Stehen eine davon verschiedene, erst bei 180° schmelzende Säure in Form feiner, gelber Nadeln. Da beim Umkrystallisieren der Bis-diazoessigsäure stets Kohlensäure entweicht, glaubten wir anfangs, daß die bei 180° schmelzende Substanz die der Bisdiazoessigsäure entsprechende Dihydotetrazinmonocarbonsäure darstelle. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure aber entstand an Stelle der erwarteten Tetrazinmonocarbonsäure dieselbe Tetrazindicarbonsäure, wie aus der Bisdiazoessigsäure. Die kalte, alkalische Lösung der neuen Säure gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Bisdiazoessigsäure zurück und mit Benzaldehyd sofort Benzalazin. Die Analysen führten zu der Formel eines sauren Hydrazinsalzes der Bisdiazoessigsäure. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnten wir leicht dadurch beweisen, daß wir die gleiche Verbindung aus Bisdiazoessigsäure und Hydrazin in wäßriger Lösung erhielten im Sinne der Gleichung:



Bei längerem Kochen von Bisdiazoessigsäure mit Wasser scheidet sich beim Abkühlen gar keine Bisdiazoessigsäure mehr, sondern nur noch deren schwer lösliches, saures Hydrazinsalz ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren fanden wir für dieses einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 188—189°.

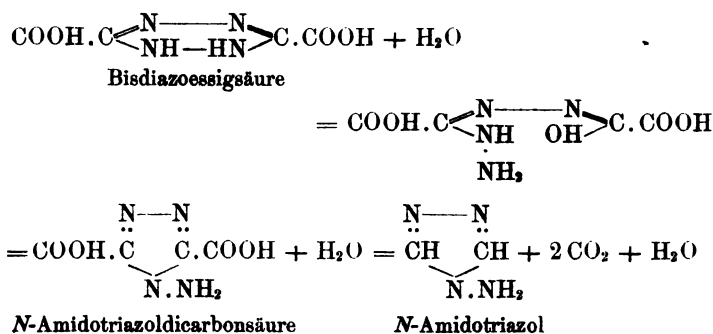
Hantzsch und Silberrad¹⁾ haben bereits aus Bisdiazoessigsäure durch Kochen der wasserhaltigen Säure mit absolutem Alkohol ein in diesem unlösliches Pulver erhalten, das bei 180° schmolz und beim Lösen in Natronlauge und darauffolgendem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder Bisdiazoessigsäure erzeugte. Aus diesem Verhalten und der Analyse schlossen sie, daß die bei 180° schmelzende Substanz die bis dahin unbekannte wasserfreie Bisdiazoessigsäure darstelle. Nach unseren Beobachtungen ist dieselbe identisch mit dem oben beschriebenen sauren Hydrazinsalz der Bisdiazoessigsäure, das einen steten Bestandteil der sogenannten reinen, aus Wasser umkrystallisierten Bisdiazoessigsäure bildet, und bei deren Behandlung mit Alkohol, infolge seiner Unlöslichkeit darin, zurückbleibt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 74 [1900].

Dagegen erhielten wir leicht wasserfreie Bisdiazooessigsäure durch Digerieren der wasserhaltigen Säure mit absolutem Alkohol, Filtrieren und Eindampfen des Filtrats im Vakuum zur Trockne. Die so erhaltenen gelben Prismen zeigten fast denselben Schmelzpunkt, wie die gewöhnliche wasserhaltige Bisdiazooessigsäure, die Analysen verschiedener Darstellungen stimmten aber scharf auf die seither unbekannte wasserfreie Säure.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Hantzsch und Silberrad¹⁾ fanden auch wir, daß ihre wasserfreie Säure, also das saure Hydrazinsalz der Bisdiazooessigsäure, beim Erhitzen auf 100° unverändert bleibt; dagegen können wir ihre Angaben, daß auch die wasserhaltige Bisdiazooessigsäure bei 100° sich nur äußerst langsam zersetzt²⁾, nicht bestätigen. Schon Curtius und Lang³⁾ hatten gefunden, daß wasserhaltige Bisdiazooessigsäure bei 100° quantitativ in Kohlendioxyd, Wasser und Trimethintriiazimid (*N*-Amidotriazol) zerfällt, eine Beobachtung, die mit der unseren vollkommen übereinstimmt. Die abweichenden Ergebnisse von Hantzsch und Silberrad können wir uns nur so erklären, daß ihre Bisdiazooessigsäure infolge mehrmaligen Umkrystallisierens überwiegend aus dem bei 100° beständigen sauren Hydrazinsalz bestand.

Auch die wasserfreie Bisdiazooessigsäure schmilzt bei kurzem Erhitzen schon unter 100° und geht dabei annähernd quantitativ in *N*-Amidotriazol über. Aus diesem Verhalten der wasserfreien Säure ergibt sich, daß die Bildung von *N*-Amidotriazol aus Bisdiazooessigsäure beim Erhitzen nicht etwa auf eine vorhergehende Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

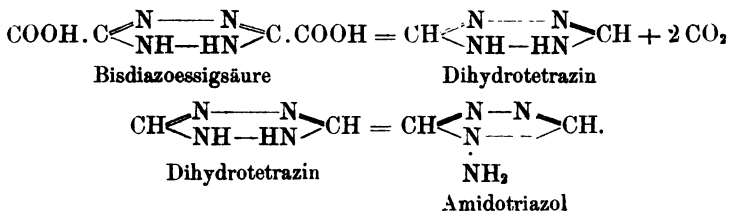


¹⁾ Diese Berichte 33, 74 [1900].

²⁾ Ebenda.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 550 [1888].

zurückzuführen ist, sondern auf eine Umlagerung des zunächst unter Kohlensäureabspaltung entstehenden Dihydro-tetrazins¹⁾:



Experimentelles.

Darstellung von Tetrazin-dicarbon säure.

20.8 g rohe Bisdiazoessigsäure werden in 50 ccm Wasser suspendiert und zu dieser Mischung eine Lösung von 27.2 g krystallisiertem Natriumacetat in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Beim Schütteln löst sich die Hauptmenge der angewandten Säure auf, gleichzeitig scheidet sich ein Teil derselben als Natriumsalz wieder aus. Man versetzt darauf unter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit einer Lösung von 27.6 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Die Mischung färbt sich dabei rasch unter Entweichen von Stickoxyd tiefrot. Nach einstündigem Stehen werden noch 20 ccm verdünnte Essigsäure zugegeben und unter öfterem Umschütteln nochmals eine Stunde stehen gelassen. Das entstandene tetrazindicarbonsäure Natrium wird sodann mit 2 L Alkohol ausgefällt, abgesaugt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute ca. 25 g.

Zur Verwandlung in Tetrazindicarbonsäure wird das erhaltene Natriumsalz in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und unter guter Eiskühlung mit 60 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1.10) angesäuert. Die hierbei in prachtvollen, tiefroten, glänzenden Blättchen anfallende Säure wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden 14.8 g Tetrazindicarbonsäure. Zur völligen Befreiung von Wasser ist längeres Trocknen der fein gepulverten Substanz im Vakuum über Schwefelsäure erforderlich²⁾.

¹⁾ Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, diese Berichte 40 [1907].

Anmerkung. Infolge eines Versehens haben wir leider in unserer letzten Abhandlung »Über die sogenannte Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure und das zugehörige Bisdiazomethan«, die bei der Analyse des Dihydrötetrazins vom Schmp. 125—126° erhaltenen Zahlen mitzuteilen vergessen, was wir hiermit nachholen:

0.0572 g Sbst.: 32.6 ccm N (19°, 764 mm).

C₂H₄N₄. Ber. N 66.67. Gef. N 65.87.

²⁾ Diese Berichte 40, 836 [1907].

Zersetzung der Tetrazin-dicarbonssäure
durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure.
Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Wir bedienten uns dabei des früher¹⁾ von uns beschriebenen Apparates.

0.4989 g Sbst.: 50.5 ccm N (18°, 755 mm) (5 Minuten mit 10 ccm Wasser gekocht). — 0.4939 g Sbst.: 49.5 ccm N (18°, 747 mm) (5 Minuten mit 10 ccm verdünnter H₂SO₄ gekocht).

C₄H₂O₄N₄. Ber. für 1 Mol. N 16.47. Gef. N 11.60, 11.37.

Bestimmung der entwickelten Kohlensäure.

Auch hierbei verfahren wir nach unseren früheren Angaben²⁾.

0.3019 g Sbst.: 0.0980 g BaCO₃.

C₄H₂O₄N₄. Ber. für 1 Atom C 7.23. Gef. C 1.97.

Bei der Hydrolyse der Tetrazindicarbonssäure erhält man somit nur etwa ²/₃ der zu erwartenden Menge Stickstoff; die Menge der hierbei gleichzeitig auftretenden Kohlensäure ist so gering, daß dieselbe nur von einer Nebenreaktion herrühren kann.

Saures Hydrazinsalz der Glyoxyl-hydrazinooxalsäure,
COOH.CH:N.NH.CO.CO OH, N₂H₄.

Wir digerierten zunächst nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann⁴⁾ Tetrazindicarbonssäure bei 25—30° mit Wasser bis zur Entfärbung. Beim Abkühlen entstand nur eine äußerst geringe Menge eines krystallinischen Niederschlags von den angegebenen Eigenschaften.

Bessere Ausbeuten erhielten wir dagegen beim Kochen von Tetrazindicarbonssäure mit Wasser. Nach Hantzsch und Lehmann entstehen dabei stets reichliche Mengen Oxalsäure, während wir in der gekochten Lösung keine Oxalsäure, wohl aber mit Phenylhydrazin Glyoxylsäure und mit Benzaldehyd Hydrazin nachweisen konnten.

5 g Tetrazindicarbonssäure wurden mit 100 ccm Wasser aufgeköcht. Die Flüssigkeit wurde dabei fast völlig entfärbt. Beim Abkühlen schieden sich feine, zu körnigen Aggregaten vereinigte Nadelchen ab. Ihre Menge betrug 1.8 g. Zur Reinigung der schwach gelb gefärbten Substanz wurde dieselbe in 100 ccm siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gelöst. Die filtrierte Flüssigkeit lieferte beim Abkühlen 1.2 g feiner weißer Nadelchen, die bei 190° plötzlich stark sinterten und gegen 243° unter völliger Zersetzung schmolzen. Hantzsch und Lehmann geben den Schmp. 190° an. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3427 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 3427 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3680 [1900].

0.1835 g Sbst.: 0.1686 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 36.0 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1403 g Sbst.: 35.2 ccm N (18°, 759 mm).

C₄H₈O₅N₄. Ber. C 25.01, H 4.16, N 29.16.

Gef. » 25.05, » 4.45, » 29.12, 28.94.

(Hantzsch und Lehmann) Gef. C 24.80, 24.63, 24.70, H 4.98, 5.15, 5.10, N 28.83, 28.78, 28.89.

Die gleiche Substanz konnten wir auch auf folgendem Weg durch Digerieren von Tetrazindicarbonsäure mit Wasser bei 25—30° und nachfolgenden Zusatz von Hydrazinhydrat darstellen:

15 g Tetrazindicarbonsäure wurden mit 200 ccm Wasser bei 30° bis zur Entfärbung digeriert und darauf die Flüssigkeit in zwei gleiche Hälften geteilt. Die eine derselben wurde genau mit Hydrazinhydrat neutralisiert; dabei entstand zunächst eine krystallinische Fällung des sauren Hydrazinsalzes, die aber auf Zusatz weiteren Hydrazinhydrats unter Bildung des leicht löslichen neutralen Salzes wieder in Lösung ging. Darauf wurde die andere Hälfte der Flüssigkeit zugegeben und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Der erhaltene weiße Niederschlag zeigte alle bereits oben für das saure Hydrazinsalz der Glyoxyldiazinooxalsäure angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 5.8 g

Bestimmung des in dem sauren glyoxyl-hydrazinooxalsäuren Hydrazin als Diammonium enthaltenen Hydrazins.

1.00 g Hydrazinsalz wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben. Auf Zusatz von 800 ccm kaltem Wasser ging alles in Lösung. Darauf wurde so lange Benzaldehyd unter Schütteln zugegeben, bis kein Benzalazin mehr ausfiel. Letzteres wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Vakuum getrocknet.

C₄H₈O₅N₄. Ber. für 1 Mol. Hydrazin 1.08 g Benzalazin.

Gef. 1.04 » »

Das Filtrat vom Benzalazin gab mit Chlorcalcium und Natriumacetat keinen Niederschlag von oxalsaurem Calcium. Nach dem Eindampfen zur Trockne aber auf dem Wasserbad ließen sich in dem Rückstand leicht einerseits Oxalsäure und andererseits weitere reichliche Mengen Hydrazin nachweisen — Spaltung der Glyoxyldiazinooxalsäure in Glyoxylsäure, Hydrazin und Oxalsäure. Freilich gelang es uns nicht, aus dem Rückstand die erwartete Glyoxylsäure zu isolieren, da dieselbe beim Eindampfen mit der Salzsäure zerstört worden war. Dagegen konnten wir leicht bei gelindem Erwärmen einer verdünnten schwefelsauren Lösung des sauren glyoxyldiazinooxalsäuren Hydrazins mit salzsaurem Phenylhydrazin das charakteristische Phenylhydrazon der Glyoxylsäure vom Schmp. 143—144° erhalten.

Benzal-hydrazinooxalsäure, C₆H₅.CH:N.NH.CO.CO OH.

10 g Tetrazindicarbonsäure wurden mit 200 ccm Wasser bei 30° zersetzt und darauf mit 10 g Benzaldehyd geschüttelt. Neben wenig

Ber. für 1 Mol. Benzaldehyd, entspr. $\frac{1}{2}$ Mol. Benzalazin	0.348 g
Gef. in dem Destillat	0.300 »
Ber. für 1 Mol. Hydrazin, entspr. 1 Mol. Benzalazin	0.696 »
Gef. in dem Rückstand	0.631 »
Ber. für 1 Mol. Oxalsäure, entspr. 1 Mol. CaO	0.187 »
Gef. in dem Rückstand	0.181 »

Hydrazinooxalsäure-chlorhydrat, HCl, NH₂.NH.CO.CO₂H.

7.8 g Benzaldehydhydrazinooxalsäure wurden in einer Platinschale mit ca 30 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben und darauf 6-mal mit Benzol zur Entfernung des abgespaltenen Benzaldehyds ausgeschüttelt. Die Mischung wurde sodann im Vakuum über Kali zur Trockne eingedunstet und der weiße, krystallinische Rückstand analysiert.

0.2283 g Sbst.: 0.2136 g AgCl. — 0.2682 g Sbst.: 0.2438 g AgCl.

C₂H₅O₃N₂Cl. Ber. Cl 25.26. Gef. Cl 23.13, 23.53.

Der gefundene Mindergehalt an Salzsäure beruht darauf, daß solche im Vakuum bereits fortgeht. Hydrazinooxalsäurechlorhydrat beginnt bei 121° zu sintern und schmilzt bei 128—129° unter Zersetzung. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Benzaldehyd, so scheidet sich nach einigem Stehen die oben beschriebene Benzaldehydhydrazinooxalsäure vom Schmp. 179—180° aus. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0.1084 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 760 mm).

C₂H₅O₃N₂. Ber. N 14.56. Gef. N 13.90.

Hydrazinooxalsäure, NH₂.NH.CO.CO₂H.

4.5 g Hydrazinooxalsäurechlorhydrat wurden in 70 ccm siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag ab; derselbe war frei von Salzsäure und beim Erhitzen auf 300° noch nicht geschmolzen. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in Form farbloser, spießiger, zu Büscheln vereinigter Krystalle gewonnen, die lebhaft polarisieren und parallel zur Längsrichtung auslöschen.

0.1440 g Sbst.: 0.1205 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1321 g Sbst.: 30.6 ccm N (17°, 750 mm).

C₂H₄O₃N₂. Ber. C 23.07, H 3.84, N 26.92.

Gef. » 22.81, » 4.03, » 26.52.

Hydrazinooxalsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leichter löslich. Von den übrigen Medien, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig wird sie so gut wie garnicht aufgenommen. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Mit Fehlingscher Lösung färbt sie sich schön smaragdgrün, mit Barytwasser fällt sofort das

schwer lösliche Baryumsalz als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Die Lösung der Säure im Natriumacetat gibt mit Quecksilberchlorid eine weiße, mit Kupfervitriol eine blaue Fällung. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Hydrazinooxalsäure rasch in Hydrazin und Oxalsäure gespalten. Die salzsaure Lösung gab einerseits mit Benzaldehyd Benzalazin Schmp. 93°, andererseits nach dem Übersättigen mit Ammoniak und Wiederansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium das charakteristische Calciumoxalat.

Hydrazinooxalsaures Silber.

0.5 g Hydrazinooxalsäure wurden mit Ammoniak fast neutralisiert, von Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit 5 ccm *n*-Silbernitrat versetzt. Der entstehende weiße, lichtbeständige Niederschlag ward abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 0.9 g.

0.3063 g Sbst.: 0.1574 g Ag.

$C_2H_2O_3N_2Ag$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.38.

Synthese des sauren glyoxyl-hydrazinooxalsauren Hydrazins aus Hydrazinooxalsäure, Glyoxylsäure und Hydrazin.

Die warme, wäßrige Lösung von Hydrazinooxalsäure wurde mit der berechneten Menge einer 3-prozentigen, wäßrigen Lösung von Glyoxylsäure versetzt und nach dem Erkalten die entsprechende Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Hierbei entstand ein weißer, aus feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen bestehender Niederschlag. Derselbe sinterte bei 190° stark zusammen und schmolz gegen 243° unter völliger Zersetzung. Auch die übrigen Eigenschaften waren genau die gleichen, wie wir sie bei dem durch Zersetzung von Tetrazindicarbonsäure mit Wasser erhaltenen sauren glyoxylhydrazinooxalsauren Hydrazin bereits oben beschrieben haben.

0.2126 g Sbst.: 52.5 ccm N (17°, 760 mm).

$C_4H_6O_5N_4$. Ber. N 29.16. Gef. N 28.66.

Glyoxyl-hydrazinooxalsaures Silber.

5.4 g saures glyoxylhydrazinooxalsaures Hydrazin wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge genau neutralisiert. Hierbei ging das saure Salz völlig in Lösung; zur Neutralisation war genau die berechnete Menge, nämlich 280 ccm, $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge erforderlich. Die neutral reagierende Lösung gab auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von 9.56 g Silbernitrat einen dicken, weißen, lichtbeständigen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute

8.2 g. Das Filtrat des Silbersalzes zeigte ebenso wie dieses selbst deutlich saure Reaktion. Die Analyse ergab mehr Silber als sich für das neutrale glyoxyldiazinooxalsäure Silber berechnet und als Hantzsch und Lehmann bei ihrem hydraziesigsäuren Silber fanden.

0.3323 g Sbst.: 0.1982 g Ag.

$C_4H_7O_5N_2Ag_2$. Ber. Ag 57.75.

Gef. » 59.64.

(Hantzsch u. Lehmann) » » 55.52, 54.97.

Das gleiche Silbersalz erhielten wir nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ durch Zersetzung reiner Tetrazindicarbonsäure mit Wasser, darauf folgendes Neutralisieren der Flüssigkeit und Fällen mit Silbernitrat. Wie wir fanden, entsteht dasselbe Salz auch ohne vorheriges Neutralisieren der sauren Lösung.

0.3268 g Sbst.: 0.1916 g Ag.

$C_4H_7O_5N_2Ag_2$. Ber. Ag 57.75. Gef. Ag 58.63.

Aus dem glyoxyldiazinooxalsäuren Silber bereiteten wir mit Jodmethyl in Benzollösung, wie Hantzsch und Lehmann²⁾ angeben, den Methylester. Das mit Alkohol gewaschene, schön weiße, kristallinische Rohprodukt schmolz bei 117°; Hantzsch und Lehmann fanden 102°. Der Ester war in Wasser leicht löslich, die wäßrige Lösung reagierte sofort deutlich sauer. Die Analyse ergab Werte, die annähernd auf einen sauren Methylester von der Formel $COOH.CH:N.NH.CO.COOC_2H_5$ stimmten.

0.1001 g Sbst.: 13.4 ccm N (11°, 740 mm).

$C_5H_6O_5N_2$. Ber. N 16.09. Gef. N 15.54.

(Hantzsch und Lehmann) » » 27.71.

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Esters mit Quecksilberoxyd gelang es uns nicht, entgegen den Angaben von Hantzsch und Lehmann, Diazoessigester zu erhalten; eine Reduktion von Quecksilberoxyd trat dabei überhaupt nicht ein.

Hydrolyse des Tetrazins.

0.1120 g Tetrazin wurden in dem früher³⁾ von uns beschriebenen Apparat mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hierbei wurden erhalten 16.0 ccm N (17°, 759 mm).

$C_2H_2N_4$. Ber. für 1 Mol. N 34.15. Gef. N 16.44.

Aus der stechend riechenden, schwefelsäuren Lösung schied sich beim Erkalten Hydrazinsulfat ab. Geruch nach Formaldehyd war nicht wahrzunehmen, beim Abdestillieren der schwefelsäuren Lösung

¹⁾ Diese Berichte 33, 3682 [1900].

²⁾ Ebenda S. 3683.

³⁾ Diese Berichte 30, 3427 [1906].

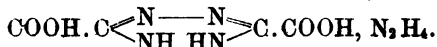
entstand ein deutlich sauer reagierendes Destillat, das aber ammoniakalische Silberlösung nur ganz schwach reduzierte.

Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Wasser bis zur Lösung des abgeschiedenen Hydrazinsulfats verdünnt und gab beim Schütteln mit Benzaldehyd 0.3930 g Benzalazin.

$C_2H_2N_4$. Ber. für 1 Mol. Hydrazin 0.2861 g Benzalazin.
Gef. 0.3930 » »

Die Hydrolyse des Tetrazins verläuft also derart, daß, auf 1 Mol. Tetrazin berechnet, an Stelle von 2 Atomen nur 1 Atom Stickstoff austritt und dafür an Stelle von 1 Mol. Hydrazin $1\frac{1}{2}$ Mol. gebildet werden (vergl. Theoretischer Teil). Diese Versuche werden wir wiederholen.

Saures bisdiazooessigsäures Hydrazin,



Beim Umkrystallisieren von 30 g roher Bisdiazooessigsäure aus heißem Wasser beobachteten wir nach Abscheidung der großblättrigen Bisdiazooessigsäure das Auftreten feiner, gelber Nadeln, die erst bei $175\text{--}180^\circ$ schmolzen. Ihre Menge betrug 2 g. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhielten wir haarfeine, gelbe Nadeln, welche zu garbenförmigen Büscheln vereinigt waren und bei 185° unter Zersetzung schmolzen.

0.1215 g Sbst.: 43.4 ccm N (18° , 760 mm).

$C_4H_5O_4N_6$. Ber. N 41.17. Gef. N 41.26.

Durch Lösen der Substanz in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit viel verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung wurde Bisdiazooessigsäure vom Schmp. $149\text{--}154^\circ$ zurückgewonnen.

Kocht man Bisdiazooessigsäure länger mit Wasser, so fällt beim Abkühlen gar keine Bisdiazooessigsäure, sondern nur noch obiges saures Hydrazinsalz vom Schmp. 185° aus.

10 g rohe Bisdiazooessigsäure wurden $1\frac{1}{2}$ Minuten mit 300 ccm Wasser gekocht, filtriert und das Filtrat rasch abgekühlt. Das erhaltene saure bisdiazooessigsäure Hydrazin wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol, der nur Spuren beigemengter Bisdiazooessigsäure aufnahm, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten 1.8 g.

0.1100 g Sbst.: 38.6 ccm N (19° , 771 mm).

$C_4H_5O_4N_6$. Ber. N 41.17. Gef. N 40.94.

Das gelbe saure Hydrazinsalz der Bisdiazooessigsäure entsteht ferner leicht aus Bisdiazooessigsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat.

2 g reine Bisdiazooessigsäure wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst; die Hälfte der Lösung wurde mit Hydrazinhydrat genau neutralisiert und

dann die andere Hälfte hinzugefügt. Hierbei schieden sich feine, gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln ab (1.4 g), die alle Eigenschaften der oben beschriebenen Substanz besaßen. Der Schmelzpunkt lag etwas höher, bei 188—189°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden wir aber auch bei obigem Salz nach öfterem Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Die Analyse der vakuumtrocknen Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1421 g Sbst.: 0.1239 g CO₂, 0.0545 g H₂O.

C₄H₃O₄N₆. Ber. C 23.53, H 3.92.

Gef. » 23.78, » 4.29.

Tetrazin-dicarbonensäure aus saurem bisdiazooessigsäurem Hydrazin.

Beim Überleiten von gasförmiger, salpetriger Säure über saures bisdiazooessigsäures Hydrazin unter Kühlung mit Eis färbte sich die Substanz unter Bildung weißer Nebel (salpetrigsaures Hydrazin?) rasch tief rot. Die so erhaltene Tetrazindicarbonensäure wurde zur Analyse im Vakuum über Kali getrocknet.

0.1096 g Sbst.: 31.2 ccm N (18°, 770 mm).

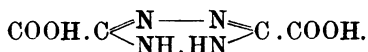
C₄H₂O₄N₄. Ber. N 32.94. Gef. N 33.32.

Auch nach dem oben angegebenen Verfahren zur Darstellung von Tetrazindicarbonensäure aus Bisdiazooessigsäure erhielten wir aus dem sauren Hydrazinsalz reine Tetrazindicarbonensäure.

0.1483 g Sbst.: 42.3 ccm N (19°, 760 mm).

C₄H₂O₄N₄. Ber. N 32.94. Gef. N 32.80.

Wasserfreie Bisdiazooessigsäure,



9 g umkrystallisierte, wasserhaltige Bisdiazooessigsäure wurden in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, filtriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Hierbei blieben gelbe, lebhaft polarisierende, säulenförmige Krystalle zurück, die bei der gleichen Temperatur schmolzen, wie die wasserhaltige Säure. Die Analysen von Proben verschiedener Darstellung ergaben aber Werte, die scharf auf die seither unbekannte, wasserfreie Bisdiazooessigsäure stimmten.

I. 0.1466 g Sbst.: 0.1520 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1854 g Sbst.: 53.0 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1609 g Sbst.: 46.1 ccm N (19°, 754 mm).

II. 0.1540 g Sbst.: 44.4 ccm N (20°, 752 mm).

C₄H₄O₄N₄. Ber. C 27.91, H 2.32, N 32.56.

Gef. » 28.28, » 2.76, » I. 32.80, 32.67; II. 32.63.

Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde noch einige Male mit Alkohol ansgekocht und schmolz danach bei 185° unter Zersetzung. Derselbe erwies sich auch nach den übrigen Eigenschaften und der Analyse als identisch mit dem oben beschriebenen sauren Hydrazinsalz der Bisdiazoessigsäure.

0.1343 g Sbst.: 47.3 ccm N (17°, 764 mm).

$C_4H_8O_4N_6$. Ber. N 41.17. Gef. N 41.09.

Verhalten der wasserhaltigen und wasserfreien Bisdiazoessigsäure und des sauren bisdiazoessigsäuren Hydrazins beim Erhitzen.

Erhitzt man wasserhaltige, umkrystallisierte Bisdiazoessigsäure längere Zeit auf 100°, so schmilzt dieselbe. Dabei tritt in geringem Maße Geruch nach Ammoniak und Hydrazin auf. Setzt man das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz fort, so entspricht der Gewichtsverlust annähernd dem Verlust von 2 Mol. Wasser und 2 Mol. Kohlensäure. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu fast reinem *N*-Amido-triazol vom Schmp. 81°.

1.9174 g Substanz verloren bei 12-stündigem Erhitzen auf 100° 1.1250 g ($CO_2 + H_2O$) und hinterließen 0.7924 g *N*-Amidotriazol (ber. 0.7743 g).

Da die angewandte Bisdiazoessigsäure etwas von ihrem sauren Hydrazinsalz enthielt, welches letzteres, wie unten näher beschrieben, bei 100° beständig ist, wurde scheinbar etwas mehr *N*-Amidotriazol als erwartet, gefunden.

Wasserfreie Bisdiazoessigsäure wird beim Erhitzen auf 100° ebenso, wie die wasserhaltige Säure, nur bedeutend rascher in *N*-Amidotriazol übergeführt.

1.8305 g waren schon nach 1½-stündigem Erhitzen auf 100° geschmolzen; nach weiteren 3 Stunden blieb das Gewicht konstant. Der Gewichtsverlust (CO_2) betrug 0.9405 g; an *N*-Amidotriazol wurden erhalten 0.8900 g (ber. 0.8930 g).

Anders verhält sich das saure Hydrazinsalz der Bisdiazoessigsäure; dasselbe verliert auch bei längerem Erhitzen auf 100°, ohne zu schmelzen, so gut wie nichts an Gewicht.

0.3627 g Substanz verloren bei 24-stündigem Erhitzen auf 100° nur 0.002 g.

SONDERABDRUCK.

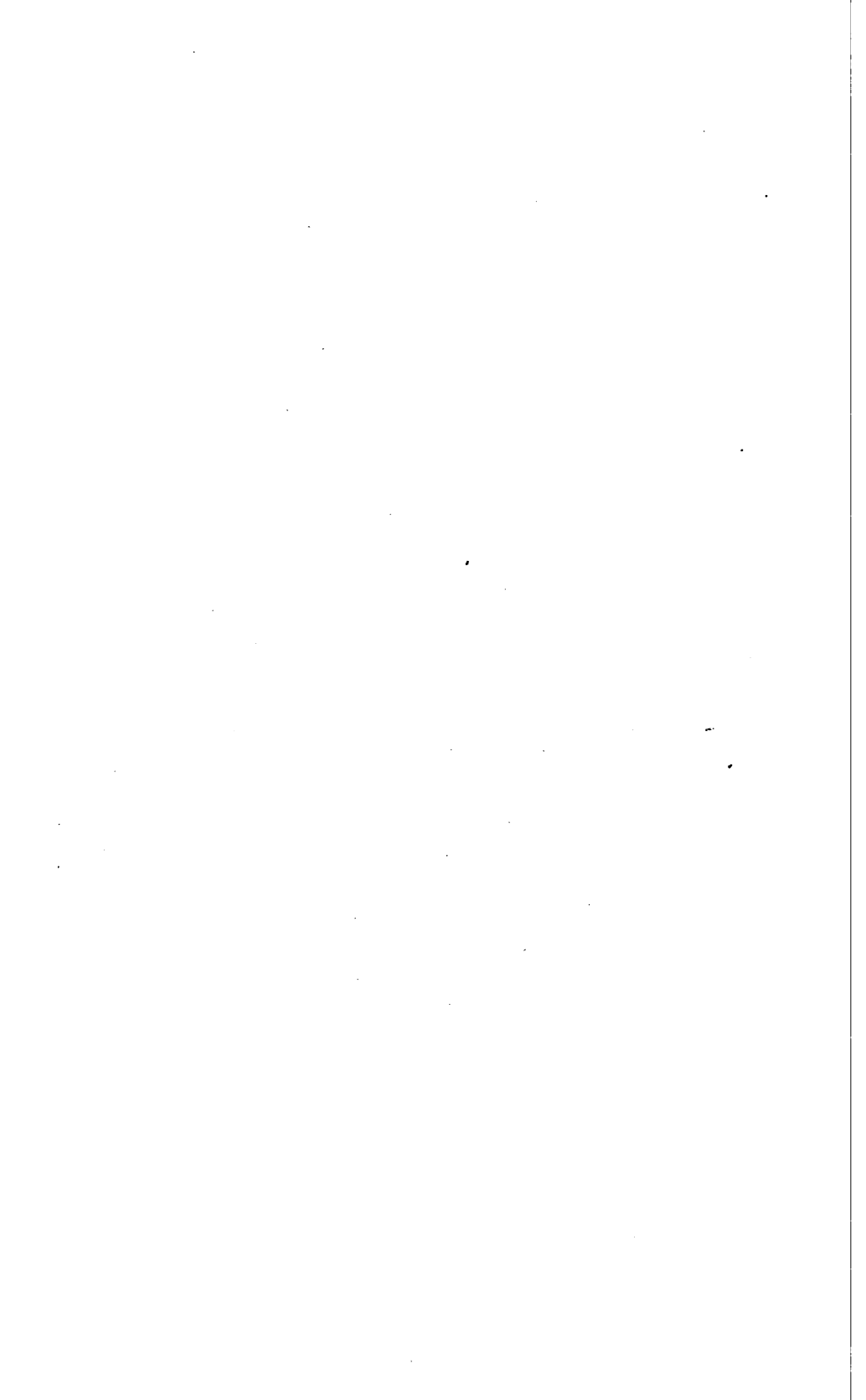
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXX. HEFT 5.

11.

167. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über 1-N-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäure.

BERLIN 1907.



167. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über 1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonssäure.

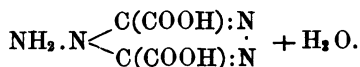
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Bei längerer Einwirkung starker Kalilauge auf Diazoessigester erhielten Hantzsch und Silberrad¹⁾ außer der bereits von Curtius und Lang²⁾ hierbei beobachteten und neuerdings von uns³⁾ als *C*-Amido-triazol-monocarbonssäure erkannten Verbindung das neutrale Dikaliumsalz einer der Bisdiazoessigsäure isomeren Dicarbonssäure. Wir haben kürzlich gezeigt, daß die durch Sättigen dieses Dikaliumsalzes mit verdünnten Mineralsäuren nach den Angaben von Hantzsch und Silberrad gewonnene Substanz vom Schmp. 287° das schwer lösliche saure Monokaliumsalz⁴⁾ darstellt. Bei der Zersetzung des neutralen Kaliumsalzes mit dem 2½-fachen der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure erhielten wir einen etwas niedriger, schon bei 278°, schmelzenden Niederschlag; die Analyse desselben ergab statt 18.58 nur noch 9.71, bzw. 9.90% Kalium. Als wir endlich einen sehr großen Überschuß (20—30 Mol.) verdünnter Schwefelsäure in 30-prozentiger Lösung zur Zerlegung verwandten, entstand ein von Kaliumsalz freier, in Wasser leicht löslicher Niederschlag vom Schmp. 77°, der sich bei der näheren Prüfung als die seither unbekannte freie Dicarbonssäure erwies.

Hantzsch und Silberrad gaben der von ihnen entdeckten Isomeren der Bisdiazoessigsäure die Formel einer Dihydotetrazin-dicarbonssäure. Da nach unseren Beobachtungen die freie Säure nicht nur beim Schmelzen, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur in *N*-Amidotriazol, das alte, sogenannte Dihydotetrazin, übergeht, ist dieselbe jedenfalls als die zugehörige Dicarbonssäure, also als *N*-Amidotriazoldicarbonssäure zu betrachten.

1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonssäure,



4.96 g neutrales *N*-amidotriazoldicarbonsaures Kalium werden in 100 ccm warmem Wasser gelöst und die wieder erkaltete Lösung unter Eiskühlung auf einmal mit 156 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.22 entspr. 30 Mol. H₂SO₄) vermischt. Nach einigen Minuten beginnen farblose, seidenglänzende Nadeln sich abzuscheiden, die allmählich die ganze Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 77 [1900].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 553 [1888].

³⁾ Diese Berichte **40**, 815 [1907]. . . ⁴⁾ Ebenda, S. 834.

keit erfüllen. Nach 1-stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, einige Male mit wenig Eiswasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Infolge der leichten Löslichkeit der Säure in Wasser ist die Ausbeute wenig befriedigend (0.7 g, entspr. 18.4%). Die Substanz hinterließ beim Verbrennen auf dem Platinblech keinerlei Rückstand. Nach der Analyse enthält die so dargestellte *N*-Amidotriazoldicarbonensäure in Übereinstimmung mit dem weiter unten beschriebenen Zerfall beim Schmelzen 1 Mol. Krystallwasser. Zu den nachfolgenden Bestimmungen dienten Präparate verschiedener Darstellungen; I und II waren nach dem Auswaschen mit Wasser 12 Stunden, III nach dem Auswaschen mit Wasser und darauf mit absolutem Alkohol 3 Stunden im Vakuum getrocknet worden.

I. 0.1278 g Sbst.: 33.8 ccm N (18°, 739 mm). — II. 0.1620 g Sbst.: 40.4 ccm N (18°, 765 mm). — III. 0.1046 g Sbst.: 26.2 ccm N (17°, 759 mm).

$C_4H_4O_4N_4 + H_2O$. Ber. N 29.47. Gef. N I. 29.69, II. 29.00, III. 29.03.

N-Amido-triazoldicarbonensäure schmilzt schon bei 77° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, also noch einige Grade niedriger, als das hierbei entstehende *N*-Amido-triazol, und über 200° tiefer als ihr saures, bisher als die freie Säure angesprochenes Kaliumsalz. Dem Ansehen nach unterscheidet sie sich von letzterem nur durch noch stärkeren Seidenglanz, ist aber in Gegensatz zu ihm in Wasser schon in der Kälte leicht löslich. Übergießt man die Substanz mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, so löst sie sich sofort unter lebhafter Kohlensäureentwicklung auf. Auch beim Kochen mit Wasser entweicht Kohlendioxyd; in Alkohol ist die Säure in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen damit geht sie in Lösung, aber wiederum unter Zerfall in Kohlensäure und *N*-Amidotriazol. Ja schon beim Liegen an der Luft verliert die Substanz Kohlensäure; die anfangs seidenglänzenden Nadeln erlangen dabei ein mattes Aussehen.

0.1904 g gepulverte Sbst. verloren, in dünner Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet, beim Liegen an der Luft in 5 Stunden 0.0137 g, in 29 Stunden 0.0355 g, in 5 Tagen 0.0460 g, in 6 Tagen 0.0478 g.

Gewichtsverlust in %.

In 5 Stunden	7.19%	In 5 Tagen	24.16%
» 29 »	18.64 »	» 6 »	25.10 »

Diese Gewichtsabnahme erfolgt so rasch, daß sich *N*-Amidotriazoldicarbonensäure in offenen Gefäßen überhaupt nicht abwägen läßt. Daß hierbei tatsächlich Kohlensäure entweicht, zeigt folgende Analyse obiger Substanz nach 6-tägigem Liegen an der Luft:

0.0889 g Sbst.: 35.3 ccm N (18°, 764 mm).

$C_4H_4O_4N_4 + H_2O$ (*N*-Amidotriazoldicarbonensäure). Ber. N 29.47. Gef. N 46.11.

$C_4H_4O_4N_4$. Ber. N 32.56. Gef. N 46.11.

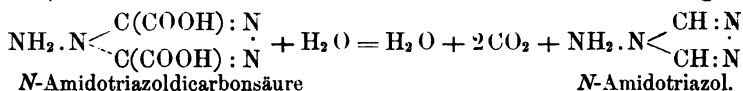
$C_2H_4N_4$ (*N*-Amidotriazol). Ber. N 66.67. Gef. N 46.11.

Eine ebenso lange im Vakuum aufbewahrte Probe ergab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.0979 g Sbst.: 42.0 ccm N (18°, 764 mm), entspr. 49.82% N.

Beim Behandeln mit kaltem, absolutem Alkohol und Verdunsten des alkoholischen Filtrates im Vakuum lieferten beide Proben reines *N*-Amidotriazol von den bekannten Eigenschaften.

Beim Schmelzen zerfällt *N*-Amidotriazoldicarbonsäure glatt in Wasser, Kohlensäure und *N*-Amidotriazol im Sinne der Gleichung:



Die Substanz wurde in dem kürzlich von uns¹⁾ beschriebenen Apparat unter Durchleiten eines trocknen, kohlenstofffreien Luftstroms im Wasserbad zuerst auf 80°, dann auf 100° erhitzt. Die erhaltene glasklare Schmelze erstarrte nach dem Abkühlen unter spontaner Erwärmung zu einer weißen, strahlig krystallinischen Masse von *N*-Amidotriazol. Zur Bestimmung des von letzterem noch zurückgehaltenen Wassers wurde nach erstmaligem Wägen das die Schmelze enthaltende Kölbchen mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht.

I. 0.6781 g Sbst.: a) 0.0324 g H₂O, b) 0.2861 g CO₂ und c) 0.3586 g Rückstand.

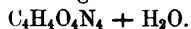
$$a + b + c = 0.6771 \text{ g (angewandt 0.6781 g).}$$

0.3586 g Rückstand gaben: 0.0352 g Wasser und 0.3234 g *N*-Amidotriazol.

II. 0.5115 g Sbst.: a) 0.0226 g H₂O, b) 0.1937 g CO₂ und c) 0.2963 g Rückstand.

$$a + b + c = 0.5126 \text{ g (angewandt 0.5115 g).}$$

0.2963 g Rückstand gaben: 0.0153 g Wasser und 0.2810 g *N*-Amidotriazol.



Ber. H₂O 9.47, 2 CO₂ 46.32, C₂H₄N₄ 44.21.

Gef. » 9.97, 7.41, » 42.19, 37.87, » 47.69, 54.94.

Die Bestimmungen I und II sind mit derselben Substanzprobe, II aber 6 Stunden später wie I ausgeführt; daraus erklärt sich der bei II gefundene beträchtliche Mindergehalt an Kohlensäure und der entsprechende Überschuß an *N*-Amidotriazol.

Das erhaltene *N*-Amidotriazol zeigte sofort den richtigen Schmp. 82–83° und die übrigen bekannten Eigenschaften.

Die Titration der *N*-Amidotriazoldicarbonsäure ergab infolge ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit nur annähernd stimmende Werte. Um Zersetzung zu vermeiden, haben wir die Substanz in Eiswasser gelöst, mit Lackmüstinktur als Indicator versetzt und möglichst rasch mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titriert.

¹⁾ Diese Berichte 10, 830 [1907].

0.1307 g Subst. verbrauchten 12.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2651 g Subst. verbrauchten 24.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.1460 g Subst. verbrauchten 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_4H_4O_4N_4 + H_2O$ Äquivalentgewicht. Ber. 95. Gef. 105.4, 110, 102.8.

Durch Neutralisation der wäßrigen Lösung von *N*-Amidotriazoldicarbonsäure mit Kalilauge erhielten wir nach dem Einengen beim Abkühlen ein in schönen Prismen krystallisierendes Salz, das sich als völlig identisch erwies mit dem bereits von Hantzsch und Silberrad beschriebenen Dikaliumsalz.

SONDERABDRUCK.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXX. HEFT 5.

12.

168. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (5-Triazolon-1-acetamids).

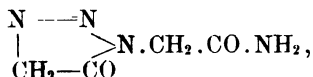
BERLIN 1907.

168. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (5-Triazol-1-acetamids).

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

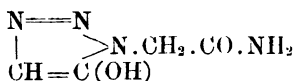
(Eingegangen am 11. März 1907.)

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester haben Theodor Curtius und James Thompson ein Ammoniumsalz erhalten¹⁾, welches in eine Verbindung übergeführt wurde, die schließlich²⁾ als 5-Triazol-1-acetamid,

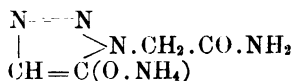


erkannt wurde.

Wenn man die von Curtius und Thompson ermittelte Tatsache ins Auge faßt, daß dieses Amid sich wie eine starke einbasische Säure verhält³⁾, so findet seine Konstitution, wie die des Ammoniumsalzes, nur in der Formel eines 5-Oxytriazolderivates zweckmäßigen Ausdruck:

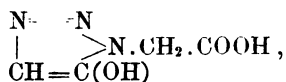


5-Oxytriazol-1-acetamid



5-Oxytriazol-1-acetamidammonium.

Die durch Verseifung aus dem Amid hervorgehende, ebenfalls schon als 5-Triazol-1-essigsäure beschriebene Verbindung⁴⁾ ist dementsprechend als 5-Oxytriazol-1-essigsäure,



¹⁾ Diese Berichte **39**, 1383 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4140 [1906].

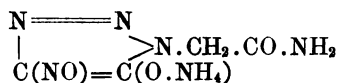
³⁾ Diese Berichte **39**, 3398 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4142 [1906].

zu betrachten. Damit stimmt auch die Beobachtung überein, welche Curtius und Thompson schon vor der Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung machten, daß dieselbe sich wie eine starke zwei-basische Säure verhält¹⁾.

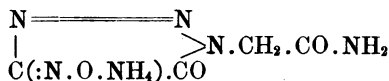
Schon in ihrer ersten Mitteilung über die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester haben Curtius und Thompson die Einwirkung von salpetriger Säure auf das nunmehr als 5-Oxytriazol-1-acetamidammonium erkannte Produkt beschrieben²⁾. Sie erhielten rötlich violette, glänzende Krystalle von charakteristischen Eigenschaften; ihre Zusammensetzung konnte aber nicht festgestellt werden.

Da Hr. Dr. James Thompson verhindert ist, an der weiteren Untersuchung dieser Verbindung teilzunehmen, haben wir gemeinschaftlich nach Überwindung von manchen experimentellen Schwierigkeiten nunmehr festgestellt, daß die violett gefärbte Verbindung durch den Eintritt einer Nitrosogruppe in das beschriebene Ammoniumsalz entsteht, ohne daß das Ammonium der Verbindung abgespalten wird. Der Körper ist demnach als das Ammoniumsalz eines 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamids von der Formel



zu betrachten.

Man sollte nach den schönen Untersuchungen von Otto Dimroth und Ludwig Taub³⁾ über das 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon vermuten, daß auch der von uns erhaltene Körper als ein Isonitroso-derivat des Triazolons von der Formel



zu betrachten sei. Da aber die Ammoniumgruppe nach der Einwirkung der salpetrigen Säure in der Verbindung bleibt, so erscheint es uns natürlicher, daß dieselbe nicht erst von dem Hydroxyl zur Nitrosogruppe hinwandert. Dimroth und Taub haben ebenfalls ein violettes Ammoniumsalz des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons⁴⁾, aber erst durch nachträglichen Zusatz von Ammoniak zu der gelben Isonitrosoverbindung, gewonnen. Wir haben die freie Nitrosoverbindung aus ihrem Ammoniumsalz noch nicht isolieren können; dieselbe ist aber zweifellos ebenfalls gelb gefärbt, da auf Zusatz von Salzsäure die tiefviolettrote Farbe der wäßrigen Lösung in citronengelb um-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3408 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 1387 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 3912 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 39, 3916 [1906].

schlägt. Beim Kochen wird die salzsaure Lösung unter anhaltender Stickstoffentwicklung allmählich entfärbt. Dagegen bleibt auf Zusatz von Essigsäure die violette Farbe der Ammoniumsallzlösung ohne jede Veränderung; das Ammoniumsallz wird ja überhaupt bei der Darstellung durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden. Selbst beim Erwärmen der essigsäuren Lösung tritt nur langsam Veränderung ein. Auf Zusatz von Natronlauge wird die Ammoniumsallzlösung allmählich tief rot, verändert sich aber weiter nur langsam unter Stickstoffentwicklung. Dieses Verhalten der Nitrosoverbindung entspricht also im wesentlichen den Beobachtungen von Dimroth am 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon¹⁾. Ob die Substanz sich bei der Einwirkung von Salzsäure wie die Dimrothsche Isonitrosoverbindung verhält, ist noch nicht festgestellt.

Ohne die Frage zu entscheiden, ob unser Ammoniumsallz als Nitroso- oder Isonitrosoverbindung auftritt, wollen wir, unter Zugrundelegung der Eigenschaften der als zweibasische Säure fungierenden Stammsubstanz, die Verbindung als 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamidammonium von der Formel



bezeichnen.

4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-ammonium.

Das 5-Oxytriazol-1-acetamidammonium wurde nach Curtius und Thompson aus Diazoacetyl-glycinamid und Ammoniak bereitet²⁾. Das Ammoniumsallz besaß die angegebenen Eigenschaften.

2 g dieses reinen, im Vakuum getrockneten Ammonsallzes werden in 2 ccm Wasser gelöst und die Lösung von 4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zugegeben. In die stark abgekühlte Flüssigkeit werden 3 ccm Eisessig gebracht, worauf ein Farbumschlag ins tief violette eintritt, die Mischung mit 60 ccm wasserfreiem Äther überschichtet und kurze Zeit stark geschüttelt. Nach ca. 15 Minuten fallen violette, glitzernde Krystalle aus, die nach 4-stündigem Stehenlassen in Kältemischung abgesaugt, mit absolutem Alkohol und dann mit Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Erhalten wurde 1.0 g Substanz, vollständig frei von anorganischen Salzen und analysenrein.

4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-ammonium bildet anisotrope, viereckig begrenzte Täfelchen, welche schönen Dichroismus von violett nach gelblich zeigen. Sie verpuffen im Schmelzröhrchen bei 138^o³⁾.

¹⁾ Ebenda.

²⁾ Diese Berichte **39**, 1385 [1906].

³⁾ Ebenda, S. 1388, wurde 120^o angegeben.

Zu den von Thompson angegebenen Eigenschaften¹⁾ haben wir hinzuzufügen, daß die Substanz in Alkohol schwer löslich ist und damit ausgewaschen werden kann; durch Verdunsten der wäßrigen Lösung läßt sich die reine, spielend lösliche Substanz nicht unverändert wieder gewinnen. Die Angabe von Curtius und Thompson, daß diese Nitrosoverbindung die Liebermannsche Nitrosoreaktion²⁾ sehr schön zeige, können wir nicht bestätigen.

Zu den Analysen mischt man die recht explosive Substanz im langen Kupferschiffchen mit viel feinem Kupferoxyd.

0.0898 g Sbst.: 0.0840 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.1261 g Sbst.: 0.1124 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.1072 g Sbst.: 0.1017 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 37.5 ccm N (14°, 752 mm) (nach Dumas). — 0.1065 g Sbst.: 41.8 ccm N (17°, 754 mm) (nach Dumas).

C₄H₈O₃N₆. Ber. C 25.53, H 4.26, N 44.68.
Gef. » 25.51, 24.31, 25.87, » 5.11, 4.67, 4.63, » 44.78, 44.96.

Curtius und Thompson haben schon gefunden, daß durch Zusatz von Bromwasser zu dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinamid eine prächtig krystallisierende, farblose Verbindung sofort ausfällt³⁾. Thompson hat auch beobachtet, daß die violette Nitrosoverbindung auf Zusatz von Bromwasser eine farblose Verbindung abscheidet, welche mit der ersteren identisch zu sein scheint⁴⁾. Wir haben neuerdings festgestellt, daß beide Körper in ihrer Zusammensetzung einem Molekül 5-Oxytriazol-1-acetamid + zwei Atomen Brom entsprechen. Ammonium wird in beiden Fällen abgespalten, aus der Nitrosoverbindung aber auch die Nitroso-Gruppe, und beide Körper scheinen nach ihren Analysen und physikalischen Eigenschaften wirklich identisch zu sein. Der Schmelzpunkt der beiden, aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisierten Verbindungen liegt bei 150°. Bei der Einwirkung von Bromwasser wird in beiden Fällen kein Gas entwickelt, während das durch Umlagerung aus Diazoacetamid entstehende Triazolon selbst, wie der eine von uns neuerdings gefunden hat⁵⁾, durch Bromwasser schon in der Kälte unter heftiger Stickstoffentwicklung zersetzt wird. Die Konstitution des Dibromids bedarf noch weiterer Aufklärung.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1388 [1906]. ²⁾ Ebenda. ³⁾ Ebenda, S. 1387.

⁴⁾ James Thompson, Über das Diazotieren von Polyglycolverbindungen. Inaug.-Diss., Heidelberg, Druck von Karl Rössler, 1906, S. 22.

⁵⁾ Mitteilung von Prof. Curtius.

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXX. HEFT 6.

13.

201. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Berichtigung zu den Abhandlungen von Carl Bülow: Bei-
träge zur Kenntnis des sogenannten »Dihydrotetrazins« und
der Zersetzungsprodukte der 1,3-Ketocarbonsäureester-
[acylhydrazone].

BERLIN 1907.

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

**201. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Berichtigung zu den Abhandlungen von Carl Bülow: Bei-
träge zur Kenntnis des sogenannten »Dihydotetrazins«¹⁾ und
der Zersetzungsprodukte der 1,3-Ketocarbonsäureester-
[acylhydrazone]²⁾.**

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Durch unsere in Heft 5 erschienenen Abhandlungen sind die Untersuchungen, welche eine vollständige Aufklärung des von Curtius³⁾ vor geraumer Zeit erschlossenen Gebietes der polymeren Diazomethanderivate bringen, zu einem vorläufigen Abschlusse gelangt. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Berichtigungen zu den älteren Abhandlungen, welche spätere Forscher vorgenommen hatten, trotz der scheinbar sehr gründlichen Bearbeitung des ganzen Gebietes zahlreiche neue Irrtümer enthielten. Wesentlich fruchtbar, abgesehen von der durch Hantzsch und Silberrad⁴⁾ gebrachten grundlegenden Erkenntnis, daß alle in dies Gebiet gehörigen Verbindungen bimolekular sind, war neben unseren Untersuchungen neuerdings nur der Gedanke von Carl Bülow⁵⁾, daß das sechsgliedrige sogenannte Dihydotetrazin die *N*-Amidoverbindung des fünfgliedrigen Triazols ist.

Wir sind beim Beginne unserer Untersuchungen diesem Gedanken von Bülow, daß Dihydotetrazin sowohl als solches, wie als Dicarbonsäure nichts anderes als *N*-Amido-triazol bzw. *N*-Amido-triazoldicarbonsäure sein könne, skeptisch gegenüber getreten, einmal, weil wir fanden, daß Bülows Beweisführung für die Konstitution des *N*-Amidotriazols auf Grund der von ihm entdeckten Kondensationen mit Diacetbernsteinsäureester oder Acetylaceton keineswegs »eindeutig« sei, andererseits aber, weil wir bei unseren Untersuchungen feststellten, daß die Dicarbonsäure des *N*-Amidotriazols als solche überhaupt noch unbekannt war. Erst nachdem wir ein wirkliches Dihydotetrazin mit seinen charakteristischen Eigenschaften gefunden, und nachdem wir gezeigt hatten, daß aus Diazoessigester *C*-Amido-triazol unzweifelhaft hervorgehen kann, sind auch wir durch diese Ergebnisse unserer exakten Forschungen zu der Überzeugung gekommen, daß das *N*-Amidotriazol nicht mehr als Dihydo-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2618, 4106 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 708 [1907].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 531 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 58 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 2618 [1906].

tetrazin aufgefaßt werden darf. Wir haben deshalb, sobald Bülow seine Anschauung veröffentlicht hatte, bei der Wiedergabe der Dihydotetrazinverbindungen in unseren Abhandlungen stets hinzugefügt, daß dieselben nach Bülow als *N*-Amidotriazolverbindungen zu betrachten seien.

Trotzdem hat Hr. Bülow uns in einer zweiten Abhandlung¹⁾ den Vorwurf gemacht, daß wir »die Ergebnisse exakter Forschung«, welche die Dihydotetrazinverbindungen als *N*-Amidotriazolderivate längst festgestellt haben, nicht berücksichtigt hätten! Wir haben gelegentlich in einer Anmerkung zu unserer Abhandlung: Über das Tetrazin²⁾ auf die eigentümliche Art hingewiesen, in welcher Hr. Bülow diese uns überhaupt überflüssig erscheinende Kritik ausgeübt hat, und würden nicht noch einmal darauf zurückkommen, wenn er nicht inzwischen wiederum ein altes Arbeitsgebiet von Curtius: Die Kondensationen der Säurehydrazide, »um Lücken auszufüllen«, in Angriff genommen und gleich in der ersten Abhandlung darüber, in der er sein Programm entwickelt, vieles längst bekannte vollständig unberücksichtigt gelassen oder unzulänglich wiedergegeben hätte, während er gleichzeitig in dem aus der früheren Abhandlung uns bekannten Tone auch hier die alten Beobachtungen von Curtius und dessen älteren Mitarbeitern kritisiert.

Wir verstehen diese Art der Kritik um so weniger, als wir uns nicht bewußt sind, Hrn. Bülow jemals angegriffen zu haben, ja unsere neuen Arbeiten seine eigenen Beobachtungen nur stützen. Wir geben nunmehr folgende sachliche Berichtigung zu den beiden genannten Abhandlungen.

Am Schlusse³⁾ seiner Abhandlung: Zur Kenntnis des sogenannten Dihydotetrazins. Kondensation von 1-*N*-Amido-3.4-triazol mit Acetylaceton, schreibt Hr. Bülow:

»Die von Curtius, Darapsky und Müller (loc. cit.) auf Seite 3777 unten gegebene Formulierung ist falsch, weil ohne Rücksichtnahme auf die Ergebnisse exakter Forschung der 1-*N*-Amidotriazoldicarbonsäure die alte unrichtige Formulierung als 1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure zuerteilt worden ist.«

Darauf ist zunächst folgendes zu erwidern. An der angezogenen Stelle⁴⁾ hatten wir die *N*-Amidotriazoldicarbonsäure keineswegs als Dihydotetrazindicarbonsäure bezeichnet, sondern nur bemerkt, daß die bekannte Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure in Hydrazin und Oxal-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4109 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 87 [1907].

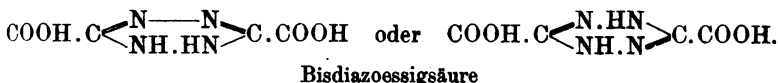
³⁾ Diese Berichte **39**, 4109 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 3777 unten [1906].

säure unter Zugrundelegung der alten Formulierung eine vor-
herige Umlagerung in Dihydotetrazindicarbonsäure erfordert,



während wir andererseits¹⁾ gerade zeigten, daß Bisdiazoessigsäure selbst entgegen der seitherigen Auffassung entweder als 1.2- oder 1.4-*N*-Dihydotetrazindicarbonsäure zu betrachten sei:



Der Vorwurf von Bülow beruht also einfach auf einem Mißverständnis der betreffenden Stelle unserer Abhandlung.

Betrachten wir, abgesehen von diesem Mißverständnis, die »exakten Forschungen«, die nach Bülow für die Auffassung der sogenannten Dihydotetrazindicarbonsäure als *N*-Amidotriazoldicarbonsäure beweisend sind, so ergibt sich folgendes: Hr. Bülow hat selbst keinerlei Angaben über diese Säure gemacht, Hantzsch und Silberrad²⁾ erhielten durch Zerlegung des neutralen Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in geringer Menge eine Verbindung vom Schmp. 287°, die wir³⁾ neuerdings als das saure Kaliumsalz erkannten. Die sogenannte Dihydotetrazindicarbonsäure war also in freiem Zustande bis dahin überhaupt noch nicht bekannt.

Wenn Hr. Bülow einwendet, daß seine »neuen und eindeutigen Beweise für die wahre Konstitution des sogenannten Dihydotetrazins« selbstverständlich auch für die genetisch damit verknüpfte Dihydotetrazindicarbonsäure gelten, so möchten wir folgendes bemerken:

1. Einen eindeutigen Beweis für die Auffassung des »Dihydotetrazins« als *N*-Amidotriazol hat Bülow selbst bis jetzt noch nicht erbracht.

Wie Stollé⁴⁾ bereits gezeigt, lassen sich die von Bülow dargestellten Kondensationsprodukte mit Diacetbernsteinsäureester⁵⁾ und Acetylaceton⁶⁾ auch unter Zugrundelegung der alten Formulierung erklären. Mehr Gewicht besitzt unseres Erachtens die von Bülow bei seinem 1.1-*N*, *N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol (aus Dihydotetrazin und Acetylaceton) beobachtete Laubenheimersche Reaktion,

¹⁾ Ebenda, S. 3777 oben, ferner 3779—3781.

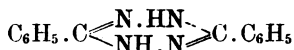
²⁾ Diese Berichte 33, 75 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 40, 834 [1907].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 75, 94 [1907].

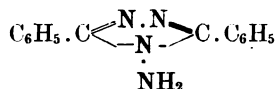
⁵⁾ Diese Berichte 39, 2618 [1906].

⁶⁾ Diese Berichte 39, 4106 [1906].

einen einwandfreien Beweis können wir freilich auch hierin nicht erblicken. Es soll damit nicht im geringsten geleugnet werden, daß die Auffassung Bülow's die wahrscheinlichere ist. Schon Pinner¹⁾ hat ja für die entsprechenden »Isodihydotetrazine« die von Bülow von neuem vorgeschlagene Amidotriazolformel in Erwägung gezogen, z. B.

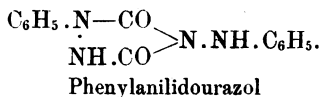
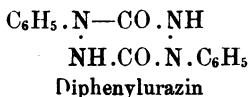


Diphenylisodihydotetrazin

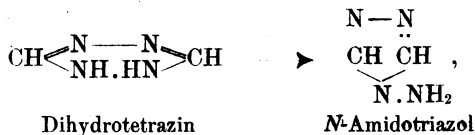


Diphenylamidotriazol

und Stollé ist es neuestens gelungen, von den von ihm entdeckten Dihydratzidchloriden²⁾ ausgehend, die Richtigkeit dieser Formel für die Pinner'schen kohlenstoffdisubstituierten sogenannten Isodihydotetrazine zu beweisen; Hr. Prof. Stollé wird, wie er uns mitteilt, nach Abschluß weiterer Versuche in Kürze darüber berichten. Busch³⁾ hat ferner in einer interessanten Arbeit schon vor einigen Jahren gezeigt, daß alle Schwierigkeiten in der Formulierung der Urazine verschwinden, wenn man in ihnen keinen sechsgliedrigen Diketohexahydotetrazinring, sondern einen fünfgliedrigen Urazolring annimmt, z. B.



Überhaupt führen alle Beobachtungen dahin, daß mit Vorliebe an Stelle von Hydotetrazinderivaten solche mit einem Fünfring entstehen. Dem entspricht auch der kürzlich von uns beschriebene Übergang des ersten, echten Dihydotetrazins⁴⁾ in *N*-Amidotriazol⁵⁾ beim Schmelzen:



sowie die bekannte Bildung des gleichen *N*-Amidotriazols beim Erhitzen der Bisdiazoessigsäure⁶⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 288 [1897].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 73, 277 [1906].

³⁾ Chem. Zentralblatt 1901, I, 933.

⁴⁾ Diese Berichte 40, 86 [1907].

⁵⁾ Ebenda, S. 837.

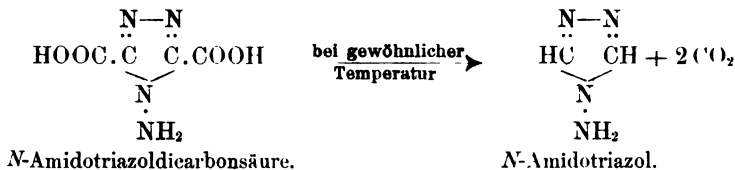
⁶⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 549 [1888].

2. Der seither bekannte genetische Zusammenhang des *N*-Amido-triazols mit der sogenannten Dihydotetrazindicarbonsäure läßt keinerlei Rückschluß auf die Konstitution der letzteren zu.

Hantzsch und Silberrad¹⁾ erhielten beim Schmelzen ihrer vermeintlichen freien Dihydotetrazindicarbonsäure kein *N*-Amidotriazol, wohl aber dessen Chlorhydrat beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure. In der gleichen Arbeit wird aber, allerdings irrtümlicher Weise²⁾, angegeben, daß *C*-Amidotriazol (Bisdiazomethan) mit alkoholischer Salzsäure in *N*-Amidotriazol übergeht; es war also auch im vorliegenden Fall eine ähnliche Umlagerung nicht von vornherein ausgeschlossen.

Nun haben wir neuerdings gefunden, daß die von uns zuerst erhaltene freie »Dihydotetrazindicarbonsäure« beim Schmelzen glatt in Kohlensäure und *N*-Amidotriazol³⁾ zerfällt. Aber auch dieser Befund ist kein eindeutiger Konstitutionsbeweis, da ja auch die sicher sechsgliedrige Bisdiazoessigsäure bei ihrem Schmelzpunkt, ja schon bei längerem Erhitzen auf 100°⁴⁾, *N*-Amidotriazol liefert.

Wenn wir die sogenannte Dihydotetrazindicarbonsäure gleichwohl in Übereinstimmung mit Hrn. Bülow als *N*-Amidotriazoldicarbonsäure formulieren, so tun wir dies hauptsächlich darum, weil dieselbe nach unsern weiteren Beobachtungen nicht nur beim Schmelzen, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure verliert und in *N*-Amidotriazol übergeht, eine intramolekulare Umlagerung aber unter diesen Umständen wohl ausgeschlossen ist:



Die HHrn. Bülow und Lobeck haben sich veranlaßt gesehen, eine nach ihrer Ansicht in der Abhandlung von G. Schöfer und N. Schwan⁵⁾: »Über einige Hydrazide einbasischer und zwei-basischer Säuren der Fettreihe« »vorhandene Lücke auszufüllen«. Die unter Leitung von Curtius ausgeführte Arbeit von Schöfer und Schwan umfaßt 16 Druckseiten, diejenige der HHrn. Bülow und Lo-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 75 [1900]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 821 [1907].

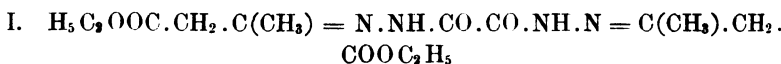
³⁾ Diese Berichte **40**, 1196 [1907].

⁴⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 549 [1888].

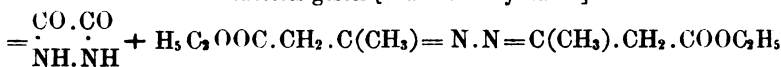
⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 180—196 [1895].

b'eck¹⁾ 11. Darnach hat es den Anschein, als ob es sich um eine recht beträchtliche Vervollständigung handelte. Die nähere Betrachtung freilich führt zu einem anderen Ergebnisse.

Schöfer und Schwan bemerken ganz nebenbei, daß es ihnen nicht gelungen, durch Kondensation von Malon- und Succinhydrazid mit Acetessigester einheitliche Verbindungen zu gewinnen²⁾. Die HHrn. Bülow und Lobeck haben nunmehr gefunden, daß das in derselben Arbeit von Schöfer und Schwan bereits beschriebene Oxalhydrazid³⁾ sich leicht mit Acetessigester kondensieren läßt. Das so erhaltene Bisacetessigester-[oxalsäuredihydraton] zerfiel beim Erhitzen zunächst in sekundäres Oxalsäurehydrazid und das Azin des Acetessigesters; letzteres spaltete unter den Versuchsbedingungen 2 Mol. Alkohol ab und lieferte hierbei ein bereits längere Zeit bekanntes Pyrazolonderivat $C_8H_8O_2N_2$ vom Schmp. 247°. Die Reaktion verläuft also im Sinne der beiden Gleichungen:

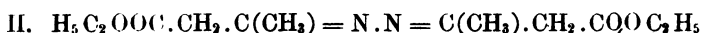


Bisacetessigester-[oxalsäuredihydraton]

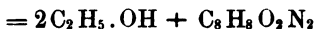


sek. Oxalhydrazid

Azin des Acetessigesters



Azin des Acetessigesters



Pyrazolonderivat.

Neues enthält diese Beobachtung kaum. Der Reaktionsverlauf stimmt völlig überein mit dem allbekannten Verhalten der primären Säurehydrazide beim Erhitzen.

Man vergleiche das von Curtius bereits in seiner ersten zusammenfassenden Abhandlung: »Hydrazide und Azide organischer Säuren« nur zwei Seiten vor der von Hrn. Bülow kritisierten Behauptung, daß »die Kondensationsprodukte von β -Ketonsäureestern mit primären Säurehydraziden auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden konnten⁴⁾«, angeführte Beispiel⁵⁾:

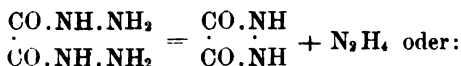
¹⁾ Diese Berichte 40, 708—719 [1907].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 190, 193 [1895].

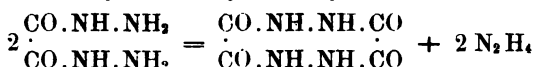
³⁾ Ebenda 194.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 284 [1894].

⁵⁾ Ebenda 282.



Oxalhydrazid. Hydrazioxalyl.



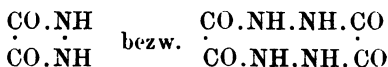
Oxalhydrazid. Dioxalhydrazin.

Auch hier entsteht aus dem primären das sekundäre Säurehydrazid, andererseits aber freies Hydrazin, das freilich unter den Versuchsbedingungen größtenteils in Stickstoff und Ammoniak zerfällt, während bei obiger Reaktion das abgespaltene Hydrazin mit dem Acetessigester zu einem Azin bezw. dessen Umwandlungsprodukt (Pyrazolonderivat) zusammentritt.

Hr. Bülow hat es unterlassen, auf diese naheliegende Analogie hinzuweisen. Er hat weiter übersehen, daß das von ihm als Zwischenprodukt angenommene Azin des Acetessigesters und dessen Übergang in den bei 247° schmelzenden Körper durch die Untersuchungen von L. Wolff¹⁾ bereits bekannt ist. Die Arbeit von Stollé, wonach die Verbindung C₈H₈O₂N₂ vom Schmp. 247°, entsprechend der aus Acetessigester und Phenylmethylpyrazolon gewonnenen analogen Substanz, als Lacton²⁾ von der Formel



aufzufassen ist, wird mit keinem Worte zitiert; nur im experimentellen Teil wird bei der Analyse des Körpers auf die unter Leitung von Hrn. Prof. Stollé im hiesigen Institut ausgeführte Inauguraldissertation von Paul Gutmann verwiesen. Noch mehr sind wir erstaunt, daß Hr. Bülow gar nicht bemerkt, daß in derselben Arbeit von Schöfer und Schwan, deren Lücken er doch auszufüllen bestrebt ist, auf die Beschreibung des primären Oxalhydrazids³⁾ unmittelbar auf der folgenden Seite⁴⁾ die des sekundären Oxalhydrazids folgt. Schöfer und Schwan erhielten diese Verbindung



durch Oxydation von primärem Oxalhydrazid mit salpetriger Säure und mit Quecksilberoxyd; ihre näheren Eigenschaften, die von den HHrn. Bülow und Lobeck nochmals⁵⁾ entdeckte Spaltung in Hydrazin und

¹⁾ Diese Berichte 37, 2830 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 38, 3025 [1905].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 194 [1905].

⁴⁾ Ebenda 195.

⁵⁾ Diese Berichte 40, 716 [1907].

Oxalsäure, sowie endlich ihre Bildung aus salzsaurem Oxalhydrazid beim Erhitzen auf 150° sind gleichfalls bereits von Curtius¹⁾ beschrieben worden. Hr. Bülow wird vielleicht einwenden, daß Curtius bei der Analyse des sekundären Oxalhydrazids, ebenso wie bei der Verbrennung des aus Benzhydrazid und Acetessigester erhaltenen, in seiner Konstitution aber nicht erkannten Pyrazolonderivates vom Schmp. 243°²⁾ keine stimmenden Zahlen erhielt; der einfache Grund dafür aber — die auch von den HHrn. Bülow und Lobeck beobachteten Schwierigkeiten bei der Verbrennung — findet sich leider nur im experimentellen Teil ihrer Abhandlung angegeben, dagegen nicht bei der vorhergehenden Kritik der früheren Untersuchungen von Curtius.

Um so ausführlicher verbreitet sich Hr. Bülow über sämtliche, bisjetzt von Curtius und dessen Schülern dargestellten Kondensationsprodukte primärer Säurehydrazide mit Acetessigester³⁾; die wenigen alten, ganz kurzen Angaben über deren Zersetzung werden dabei mit an passender Stelle eingeschalteten Interpunktionen zitiert, z. B.: Benzoylhydrazinacetessigester; wird durch Säuren und Alkalien in Benzhydrazid und Acetessigester(!) gespalten oder Terephtalhydrazinacetessigester, Schmp. 240°, »verwandelt sich durch bloßes Erwärmen mit wenig Wasser in eine gelbe Schmiere«. Die Acetessigesterverbindungen dienten seiner Zeit nur zur Charakterisierung der betreffenden Hydrazide; zu einem näheren Studium ihrer Umwandlungen war um so weniger Anlaß vorhanden, als hierbei kaum etwas neues zu erwarten war, eine Vermutung, die die Arbeit der HHrn. Bülow und Lobeck ja nur bestätigt.

Hr. Bülow will indessen, wie er ja selbst sagt, nur eine »Lücke ausfüllen«⁴⁾; ob er dies gerade in vorteilhafter Weise getan, vermag der Leser nach dem vorhergehenden leicht zu beurteilen. Jedenfalls möchten wir Hrn. Bülow bitten, bei der von ihm bereits in Aussicht genommenen⁵⁾ Ausfüllung weiterer Lücken in den Arbeiten von Curtius letztere vorher mindestens mit größerer Aufmerksamkeit zu lesen als seither, und dabei auch die einschlägigen Untersuchungen anderer Chemiker nicht zu vergessen. Hr. Bülow dürfte dazu um so mehr Veranlassung haben, als er ja gerade vor kurzem uns darum tadeln zu müssen glaubte, daß wir in einer unserer Abhandlungen die Ergebnisse exakter Forschung anderer unberücksichtigt ließen.

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 223—224 [1895].

2) G. Struve, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 310 [1894].

3) Wir könnten die von Hrn. Bülow angeführte Reihe aus Dissertationen noch wesentlich verlängern.

4) Diese Berichte 40, 709 [1907]. 5) Ebenda 708, 711 Anm. 2.

SONDERABDRUCK.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXI. HEFT 2.

12.

60. Th. Curtius, August Darapsky und August Bockmühl: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester.

BERLIN 1908.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It highlights the need for a systematic approach to data collection and the importance of using reliable sources of information.

3. The third part of the document focuses on the analysis and interpretation of the collected data. It discusses the various statistical and analytical tools that can be used to identify trends and patterns in the data.

4. The fourth part of the document discusses the importance of communicating the results of the analysis to the relevant stakeholders. It emphasizes that clear and concise communication is essential for ensuring that the findings are understood and acted upon.

5. The fifth part of the document discusses the importance of monitoring and evaluating the effectiveness of the data collection and analysis process. It highlights that this is an ongoing process that requires regular review and adjustment.

6. The sixth part of the document discusses the importance of maintaining the confidentiality and security of the data. It emphasizes that this is a critical aspect of the data management process and that appropriate measures must be taken to protect the data from unauthorized access and disclosure.

7. The seventh part of the document discusses the importance of ensuring the accuracy and reliability of the data. It highlights that this is a key factor in the validity of the analysis and that appropriate measures must be taken to minimize errors and biases.

8. The eighth part of the document discusses the importance of ensuring the integrity of the data. It emphasizes that this is a key factor in the credibility of the analysis and that appropriate measures must be taken to prevent tampering and manipulation of the data.

9. The ninth part of the document discusses the importance of ensuring the transparency of the data collection and analysis process. It highlights that this is a key factor in the trustworthiness of the analysis and that appropriate measures must be taken to ensure that the process is open and accessible to all stakeholders.

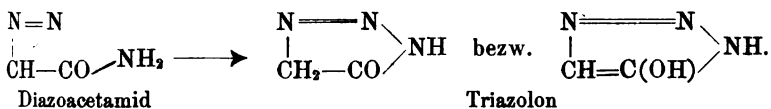
10. The tenth part of the document discusses the importance of ensuring the ethical use of the data. It emphasizes that this is a key factor in the responsible use of data and that appropriate measures must be taken to ensure that the data is used in a way that respects the privacy and rights of the individuals involved.

60. Th. Curtius, August Darapsky und August Bockmühl: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester¹⁾.

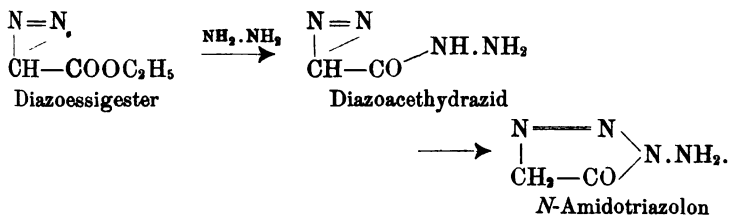
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingeg. am 13. Januar 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Curtius und Thompson²⁾ haben gezeigt, daß Diazoacetamid mit Alkalien infolge einer eigentümlichen, intramolekularen Umlagerung in 5-Triazolon bzw. 5-Oxy-1.2.3-triazol übergeht:



Man durfte darnach erwarten, durch Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester unter Zwischenbildung von Diazoacethydrazid in analoger Weise *N*-Amidotriazolon zu erhalten:



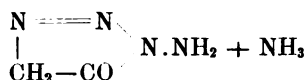
Trotz wiederholter Versuche unter den verschiedensten Bedingungen gelang es indessen nicht, aus Diazoessigsäureäthylester oder -mylester und Hydrazinhydrat Diazoacethydrazid zu gewinnen. Überhaupt wirkte Hydrazinhydrat auf Diazoessigester selbst bei anhaltendem Erhitzen gar nicht ein.

Da die Säurehydrazide ebenso leicht wie aus den Estern, aus den Säureamiden durch Einwirkung von Hydrazinhydrat erhalten werden können, liessen wir letzteres auf das verhältnismäßig leicht zugängliche Diazoacetamid einwirken. In der Tat entwickelt Diazoacetamid mit Hydrazinhydrat beim Erwärmen lebhaft Ammoniak; der im Vakuum von überschüssigem Hydrat befreite sirupöse Rückstand lieferte in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd reichliche Mengen einer prächtig krystallisierenden Benzalverbindung vom Schmp. 149°. Die-

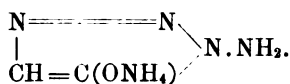
¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft vom 15. November 1907; vergl. Chem.-Ztg. 1907 Nr. 99, 1232 und Zeitschr. für angew. Chem. 1907 Nr. 50, 2202.

²⁾ Diese Berichte 39, 4140 [1906].

selbe konnte mit Äther leicht von Spuren Benzaldazin befreit werden. Der Körper gab bei der Analyse zunächst die empirische Zusammensetzung $C_9H_{11}ON_5$. Rechnet man die Substitution zweier Wasserstoffatome durch den Benzalrest ab, so hatte die ursprünglich gewonnene Verbindung die Formel $C_7H_7ON_5$. Dies entsprach der Zusammensetzung des erwarteten *N*-Amidotriazolons plus ein Ammoniak:

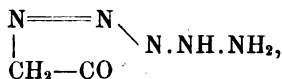


oder, was dasselbe bedeutet, es wäre das Ammoniumsalz des *N*-Amido-oxytriazols erhalten worden:



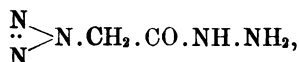
In der Tat zeigte die Verbindung beim Erhitzen mit stärkerer Schwefelsäure Reaktionen, die von einem *N*-Amidotriazolon erwartet werden konnten. Wie Triazolon dabei Stickstoff und Ammoniak bildet, wurden hier Stickstoff und Hydrazin erhalten. Dagegen entwickelte die als Ammoniumsalz angesprochene Verbindung beim Erwärmen mit Natronlauge kein Ammoniak.

Nochmals sorgfältig ausgeführte Analysen ergaben denn auch, daß der Körper zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, daß der der Benzalverbindung zu Grunde liegenden Substanz also die Formel $C_7H_5ON_5$ zukommt. Diese Zusammensetzung konnte, wenn auch nicht zwanglos, durch die Entstehung eines *N*-Hydrazidotriazolons gedeutet werden:

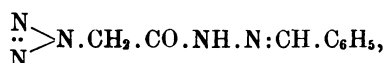


einer Verbindung, welche bei der Hydrolyse ebenfalls Hydrazin und Stickstoff hätte liefern können.

Wie aber aus dem Folgenden mit Sicherheit hervorgeht, ist das Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf Diazoacetamid als das Hydrazid der Azidoessigsäure,

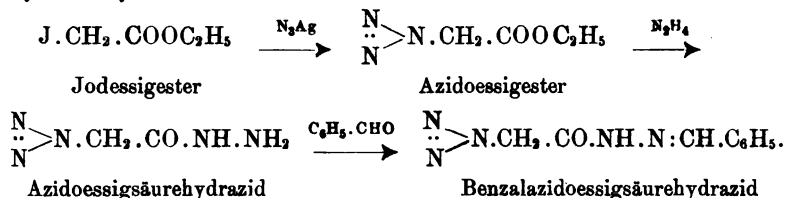


bezw. die analysierte Verbindung als Benzal-azidoessigsäurehydrazid,



zu betrachten.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch die Synthese der gleichen Verbindung auf folgendem Wege bewiesen: Aus Jodessigester und Stickstoffsilber wurde zunächst der noch unbekannte Azidoessigester dargestellt und dieser in sein Hydrazid übergeführt; letzteres lieferte mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt, das sich als völlig identisch erwies mit dem Benzalderivat der aus Diazoacetamid und Hydrazinhydrat bereiteten Substanz:

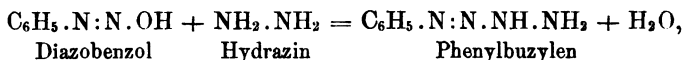


Die auf beiden Wegen gewonnenen, äußerlich in jeder Weise identischen Präparate lieferten in gleicher Weise beim Erhitzen mit mäßig starker Schwefelsäure neben Hydrazinsulfat Stickstoff. Bekanntlich erhält man auch aus Benzylazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$, bei der Einwirkung von Schwefelsäure Stickstoff und nicht Stickstoffwasserstoff¹⁾.

Es gelang uns endlich auch, dasselbe Azidoessigsäurehydrazid aus Diazoessigester darzustellen, aber nur durch Einwirkung von überschüssigem, wasserfreiem Hydrazin. Dabei machten wir die überraschende Beobachtung, daß, wie bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetamid, unter spontaner Erwärmung lebhaftere Ammoniakentwicklung eintrat. Die aus der homogenen Mischung leicht erhaltene Benzalverbindung erwies sich als vollkommen identisch mit den vorher beschriebenen. Es wurde dementsprechend auch festgestellt, daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetamid sich bedeutend mehr als ein Molekül Ammoniak entwickelt.

Die Bildung von Azidoessigsäurehydrazid bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester bzw. Diazoacetamid findet eine sichere Erklärung in folgender Betrachtung.

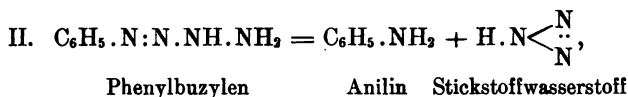
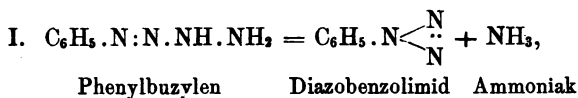
Es handelt sich um den interessanten Übergang einer Diazoverbindung der Fettreihe in ein Diazoimid oder Azid, einen Übergang, welchen Curtius²⁾ schon vor geraumer Zeit bei der Einwirkung von Hydrazin auf aromatische Diazoverbindungen festgestellt hat. In ähnlicher Weise nämlich, wie dort z. B. Diazobenzol und Hydrazin zu einem unbeständigen sogenannten Buzylderivat zusammentreten,



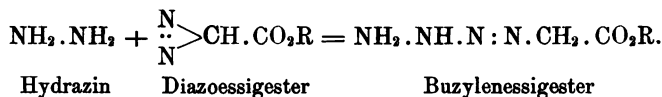
¹⁾ Curtius und Darapsky, Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 429 [1901].

²⁾ Diese Berichte 26, 1263 [1893].

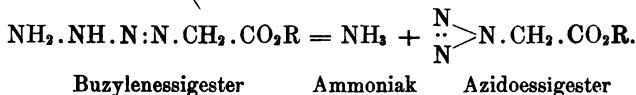
welch letzteres spontan je nach den Bedingungen entweder in Diazobenzolimid und Ammoniak (I) oder in Anilin und Stickstoffwasserstoffsäure (II) zerfällt:



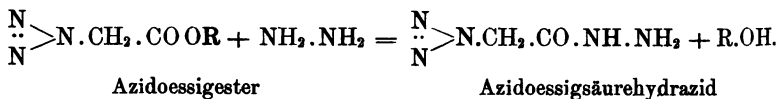
lagert sich hier Hydrazin unter Aufspaltung des Azomethylenringes zunächst an Diazoessigester an:



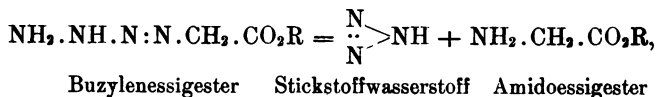
Der so entstehende Buzylenessigester zerfällt spontan in Ammoniak und Azidoessigester:



Durch weitere Einwirkung von Hydrazin auf Azidoessigester wird als Endprodukt Azidoessigsäurehydrazid erhalten:



Der analog der Reaktion II beim Phenylbuzylen zu erwartende Zerfall des Buzylenessigesters in Stickstoffwasserstoff und Amidoessigester,

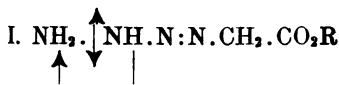
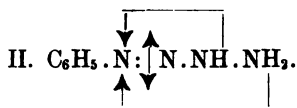


scheint nur in sehr geringem Maße einzutreten. Es konnten stets nur Spuren von Stickstoffwasserstoff nachgewiesen werden. Aber auch beim Phenylbuzylen erfolgt die Spaltung vorwiegend im Sinne des ersten Schemas, eine Tatsache, welche dadurch erklärt worden ist, daß in diesem Falle nur ein Wasserstoffatom an das benachbarte Stickstoffatom zu wandern braucht, während bei der Reaktion II zwei Wasserstoffatome an ein entfernteres Stickstoffatom sich begeben müssen. Dieselbe Art der Wasserstoffwanderung erfolgt beim Zerfall

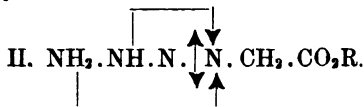
des Buzylenessigesters, so daß auch hier die Reaktion I die bevorzugte sein muß:



Phenylbuzylen

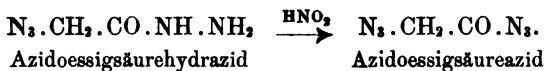


Buzylenessigester



Benzalazidoessigsäurehydrazid ging mit kalter, konzentrierter Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd in das äußerst hygroskopische Chlorhydrat des Azidoessigsäure-hydrazids über, dessen wäßrige Lösung auf Zusatz von Benzaldehyd die charakteristischen weißen Nadeln der zuerst erhaltenen Benzalverbindung wiedergab.

Aus dem Chlorhydrat des Hydrazids der Azidoessigsäure haben wir auch deren Azid gewonnen als farbloses, in Wasser unlösliches, explosives Öl von ungemein stechendem Geruch:



Diese Verbindung spaltete bei der Einwirkung verdünnter Alkalien natürlich nur eine Azidgruppe als Stickstoffwasserstoff ab und lieferte bei der Behandlung mit Hydrazin wieder Azidoessigsäurehydrazid zurück.

Wir haben ferner auch der bisher noch nicht untersuchten Azidoessigsäure¹⁾ unsere Aufmerksamkeit zugewandt. Von den schön krystallisierenden Salzen der Azidoessigsäure wurden das Natrium-, Silber- und Bariumsalz näher untersucht und aus letzterem durch Zerlegung mit Schwefelsäure die freie Azidoessigsäure bereitet.

Wir haben weiter das analoge Verhalten der Azidoessigsäure mit dem von Wohl und Oesterlin²⁾ und von Curtius und Darapsky³⁾ dargestellten Benzylazid, welches wie jene die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ enthält, festgestellt. Durch Einwirkung von Mineralsäuren wird, wie beim Benzalazidoessigsäurehydrazid schon erwähnt, kein

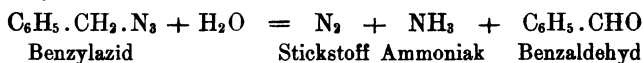
¹⁾ Im Schlußheft Nr. 52 der Zeitschr. für angew. Chem. 1907, 2265 findet sich eine Notiz, daß M. O. Forster und H. E. Fierz Azidoessigester bzw. Azidoessigsäure aus Natriumazid und Chloressigsäureester erhalten haben.

²⁾ Diese Berichte 33, 2741 [1900].

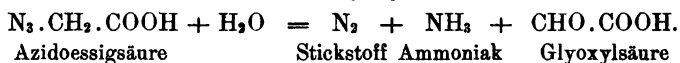
³⁾ Diese Berichte 33, 2562 [1900]; Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 428 [1901].

Stickstoffwasserstoff abgespalten, sondern Stickstoff entwickelt; daneben bildet sich Ammoniumsalz. Auch mit Alkali spaltet Azidoessigsäure kein Stickstoffmetall ab. Während aber Benzylazid bei der Einwirkung von starkem Alkali überhaupt unverändert bleibt, liefert Azidoessigsäure dabei, wie mit Mineralsäuren, Stickstoff und Ammoniak.

Benzylazid zerfällt mit Säuren¹⁾ nach der Gleichung



in Stickstoff, Ammoniak und Benzaldehyd, Azidoessigsäure mußte also bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien in analoger Weise neben Stickstoff und Ammoniak Glyoxylsäure liefern:



Wir erhielten statt letzterer mit starker Kalilauge, entsprechend dem bekannten Verhalten der Glyoxylsäure bei der Einwirkung von Alkalien²⁾, Oxalsäure und Glykolsäure neben einander.

Forster und Fierz³⁾ haben schon früher gefunden, daß Camphorylazoimid C_8H_{14} $\begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{N}_3 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, das die Gruppe $\begin{array}{l} -\text{CH} \cdot \text{N}_3 \\ | \\ -\text{CO} \end{array}$ enthält, bei

der Einwirkung von Alkali leicht einen ganz analogen Zerfall unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak erleidet; nur entsteht dort statt des Aldehyds bezw. der Aldehydsäure ein Keton bezw. Diketon, das Campherchinon.

Ob bei der Zersetzung der Azidoessigsäure mit Säuren auch die Reaktionen eintreten, die der früher von Curtius und Darapsky⁴⁾ beobachteten Spaltung des Benzylazids nach anderen Richtungen hin entsprechen, wurde noch nicht näher untersucht.

Experimentelles.

Darstellung von Diazoacetamid.

Diazoacetamid wurde schon vor geraumer Zeit von Curtius⁵⁾ durch mehrmonatliches Stehenlassen von Diazoessigsäureäthylester oder besser -methylester mit der 8—10-fachen Menge 25-proz. wäßrigen Ammoniaks gewonnen. Wir versuchten zunächst, durch Erhitzen

¹⁾ Curtius und Darapsky, Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 429 [1901].

²⁾ Böttiger, diese Berichte 13, 1932 [1880].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 832 [1905].

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Diese Berichte 17, 958 [1884]; Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 411 [1888].

in der Bombe auf 100° die Reaktion zu beschleunigen, erhielten aber beim nachherigen Eindunsten im Vakuum nur Zersetzungsprodukte in Form einer braunen, zähen Masse, die zwar mit Säuren die für eine fette Diazoverbindung typische Stickstoffentwicklung deutlich, wenn auch nur schwach zeigte, aus der sich aber in keiner Weise durch Behandeln mit Alkohol das erwartete Diazoacetamid isolieren ließ. Als wir weiter Diazoessigsäuremethylester mit etwa der 10-fachen Menge stärksten (30-proz.) Ammoniak überschichteten und unter Eiskühlung gasförmiges Ammoniak einleiteten, ging der Ester in Verlauf von 2—3 Stunden zunächst klar in Lösung; die so erhaltene dunkelgelbe Flüssigkeit schied unter Rotfärbung bei mehrtägigem Stehen gelbe Krystalle ab, die sich aber als Pseudodiazoacetamidammonium¹⁾ erwiesen. Das Filtrat lieferte beim Eindunsten im Vakuum zunächst noch eine weitere Menge der gleichen Substanz und schließlich bei völligem Verdunsten eine amorphe, braune, klebrige Masse. Letztere entwickelte mit Säuren lebhaft Stickstoff; es gelang aber nicht, daraus reines Diazoacetamid zu erhalten. Erst durch Anwendung von schwächerem, nur 10-proz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur konnten wir reines Diazoacetamid, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute, darstellen.

150 g Diazoessigsäuremethylester wurden mit 1 l 10-proz. Ammoniak bei Zimmertemperatur geschüttelt; hierbei erfolgte rasch völlige Lösung zu einer klaren, weingelben Flüssigkeit. Die Mischung ward 3 Monate stehen gelassen; Pseudodiazoacetamidammonium schied sich hierbei nicht ab. Beim Eindunsten im Vakuum fiel zunächst reines Diazoacetamid aus in Form prachtvoller dicker Tafeln; die Mutterlauge färbte sich bei weiterem Einengen dunkelrot und lieferte neben einem unreineren Produkt schließlich eine braune klebrige Masse von den oben angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute an reinem Diazoacetamid betrug 40 g, entsprechend 26.6 % der Theorie.

0.0697 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 756 mm) nach Dumas.

$C_2H_4ON_2$ (85). Ber. N 49.41. Gef. N 49.53.

Azidoessigsäure-benzalhydrazid, $N_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

I. Azidoessigsäure-hydrazid aus Diazoacetamid und Hydrazinhydrat.

Diazoacetamid ist gegen Hydrazinhydrat merkwürdig beständig und läßt sich bei vorsichtigem Erwärmen unverändert daraus umkrystallisieren; bei längerem Digerieren dagegen auf 60—70° entwickeln sich Ströme von Ammoniak, und beim Erkalten fällt kein Diazoacetamid mehr aus. Läßt man die erhaltene, dicke, bräunliche Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mehrere Tage

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 3410 [1906].

im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so hinterbleibt ein bräunlicher, auch beim Abkühlen nicht krystallisierender Sirup. Derselbe ist in Wasser leicht löslich. Säuert man die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Benzaldehyd, so scheidet sich zunächst noch etwas gelbes Benzaldazin ab, sodann aber eine davon verschiedene weiße Benzalverbindung in Form einer leichten, flockigen Masse. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton wird das Produkt zur Entfernung des Benzaldazins mit wenig Äther gewaschen und sodann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung fällt reines Benzalazidoessigsäurehydrazid aus in langen, äußerst leichten, filzigen, weißen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 149° und entwickeln bei dieser Temperatur langsam, aber anhaltend Gas.

0.2899 g Sbst.: 0.5603 g CO_2 , 0.1135 g H_2O . — 0.0969 g Sbst.: 29.2 ccm N (17° , 752 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_5$ (203). Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.
Gef. » 52.71, » 4.38, » 34.42.

Benzalazidoessigsäurehydrazid ist in Wasser unlöslich, in Äther und kaltem Benzol schwer löslich; von warmem Alkohol wird die Verbindung leicht aufgenommen. Beim Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure geht mit den Wasserdämpfen zunächst Benzaldehyd über, bei hinreichender Konzentration entwickelt sich sodann lebhaft Stickstoff, und beim Erkalten fällt Hydrazinsulfat aus; mit Alkali übersättigt gibt die schwefelsaure Lösung Ammoniak.

II. Azidoessigsäure-hydrazid aus Diazoessigester und wasserfreiem Hydrazin.

Schüttelt man Diazoessigsäuremethylester oder -äthylester mit überschüssigem wasserfreiem Hydrazin, so erhält man sofort unter spontaner Erwärmung und heftiger Ammoniakentwicklung eine homogene Mischung. Nach kurzem Stehen wurde die gelbe Mischung unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und hierdurch die Hauptmenge des unverbrauchten Hydrazins in Form des schwer löslichen Hydrazinsulfats entfernt. Das Filtrat zeigte stechenden Geruch. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde eine Probe der Destillation unterworfen; das Destillat gab mit Silbernitrat nur Spuren vom explosivem Stickstoffsilber. Die Hauptmenge der sauren Lösung wurde mit wenig Benzaldehyd versetzt; dabei entstand eine vorwiegend aus Benzaldazin bestehende Fällung. Letztere wurde rasch abfiltriert und aus dem Filtrat durch weiteren Benzaldehyd fast reines Benzalazidoessigsäurehydrazid abgeschieden. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert; leichte, weiße Nadeln vom Schmp. 149° .

0.2151 g Sbst.: 0.4183 g CO₂, 0.0908 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 50.2 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1523 g Sbst.: 46.6 ccm N (20°, 751 mm).

C₉H₉ON₃ (203). Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.
Gef. > 53.04, 53.19, > 4.72, 4.69, > 34.52, 34.58.

III. Azidoessigsäure-hydrazid aus Azidoessigester und Hydrazinhydrat.

Azidoessigsäure-äthylester, N₃.CH₂.COOC₂H₅.

Trägt man in eine ätherische Lösung von Jodessigester überschüssiges Stickstoffsilber ein, so färbt sich letzteres unter Bildung von Azidoessigester und Jodsilber rasch gelb. Es gelingt aber auch bei mehrstündigem Digerieren bei 40—50° nicht, eine völlige Umsetzung zu erzielen. Der so erhaltene Azidoessigester enthielt stets noch unveränderten Jodessigester und konnte infolge des nahe liegenden Siedepunkts der beiden Ester auch durch fraktionierte Destillation im Vakuum nicht davon befreit werden, so daß die Analyse der so gewonnenen Produkte meist einen Mindergehalt von 2—7 % Stickstoff ergab. Nach mehreren vergeblichen Versuchen fanden wir endlich in der von Willstätter¹⁾ untersuchten Einwirkung sekundärer Basen auf halogenierte Säureester eine Methode zur Abtrennung des beigemengten Jodessigesters und zur Darstellung ganz reinen, jodfreien Azidoessigesters.

6 g Stickstoffkalium (1½ Mol.) wurden in Wasser gelöst und 80 ccm Normal-Silbernitratlösung hinzugefügt. Das abgeschiedene Stickstoffsilber wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in eine Lösung von 10.7 g (1 Mol.) Jodessigester in 50 ccm Äther eingetragen. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Mischung noch 6 Stdn. bei 50° am Rückflußkühler digeriert, vom Jodsilber und unverbrauchten Stickstoffsilber abfiltriert und das Filtrat bis zur Hälfte abdestilliert, darauf mit 7.3 g (2 Mol.) Diäthylamin versetzt und 12 Stdn. sich selbst überlassen. Die ätherische Lösung wurde darauf zuerst mit Wasser, dann mit ganz verdünnter Salzsäure und endlich wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Bei 75° unter 21 mm Druck ging der reine Azidoessigester als farbloses, leicht bewegliches Öl über von einem an Chloressigester erinnernden Geruch, gänzlich verschieden von dem äußerst stechenden Geruch des Jodessigesters. Ausbeute: 2.8 g, entsprechend 43.4%.

0.2298 g Sbst.: 66.6 ccm N (18°, 745 mm). — 0.1692 g Sbst.: 49.3 ccm N (19°, 747 mm).

C₄H₇O₂N₃ (129). Ber. N 32.56. Gef. N 32.80, 32.91.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 594 [1902].

Für reinen Jodessigester fanden wir bei 20 mm Druck einen Siedepunkt von 78°; derselbe siedet mithin fast bei der gleichen Temperatur, wie Azidoessigester.

Azidoessigsäure-hydrazid aus Azidoessigester.

Versetzt man den oben beschriebenen Azidoessigester mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so macht sich der Eintritt der Reaktion sofort durch lebhaftes Erwärmung bemerkbar. Die erhaltene klare Lösung wird zur Entfernung des unverbrauchten Hydrazins einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Hierbei hinterbleibt Azidoessigsäurehydrazid als dicker, klarer, farbloser Sirup, der auch bei längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigt. Durch Lösen in Wasser, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Benzaldehyd wurde leicht Benzalazidoessigsäurehydrazid vom Schmp. 149° erhalten.

0.2085 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 39.9 ccm N (19°, 757 mm).

C₉H₉ON₅ (203). Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.

Gef. » 53.02, » 4.87, » 34.25.

Die Verbindung gab beim Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure, genau wie die aus Diazoacetamid oder Diazoessigester erhaltene Substanz, Benzaldehyd, Stickstoff, Hydrazin- und Ammoniumsulfat

Chlorhydrat des Azidoessigsäure-hydrazids.

Benzalazidoessigsäure-hydrazid wird mit kalter, konzentrierter Salzsäure verrieben und der abgespaltene Benzaldehyd durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entfernt. Die salzsaure Lösung hinterläßt bei völligem Verdunsten über Kali im Vakuum einen strahligkrystallinischen Rückstand von Azidoessigsäurehydrazidchlorhydrat. Dieses Salz ist äußerst hygroskopisch und zerfließt schon nach kurzem Stehen an der Luft. Die wäßrige Lösung lieferte auf Zusatz von Benzaldehyd wieder die charakteristischen, weißen Nadeln der obigen Benzalverbindung, die sofort scharf bei 149° schmolzen.

Beim Wiederholen des Versuchs mit einer größeren Menge Benzalazidoessigsäurehydrazid (10 g) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure schieden sich beim Eindunsten der sauren Lösung große oktaedrische Krystalle aus. Diese erwiesen sich als reines Hydrazinbichlorhydrat; sie waren in Wasser spielend löslich, die wäßrige Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd reines Benzaldazin vom Schmp. 93°. Die Bildung von Hydrazinchlorhydrat erklärt sich durch eine sekundäre Spaltung des primär entstandenen Azidoessigsäurehydrazids in Hydrazin und freie Azidoessigsäure. Beim völligen Eindunsten der salzsauren Lösung hinterblieb neben den Krystallen von Hydrazinchlorhydrat ein bräunlicher, sirupöser Rückstand. Die wäßrige Lösung desselben wurde

mit Äther ausgeschüttelt; der ätherische Auszug gab beim Verdunsten eine rötliche, scharf riechende, saure Flüssigkeit (2.5 g). Letztere ging beim Schütteln mit Wasser bis auf einen geringen Rest in Lösung; das klare Filtrat wurde mit Natronlauge genau neutralisiert und hinterließ beim Verdunsten zur Trockne ein weißes, in Wasser spielend lösliches Natriumsalz. Beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat schied sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab, der beim Erhitzen verpuffte und auch alle übrigen Eigenschaften des unten näher beschriebenen azidoessigsäuren Silbers besaß. Auch die Analyse ergab hierfür stimmende Zahlen.

0.1520 g Subst.: 26.8 ccm N (13.5°, 736 mm).

$C_2H_2O_2N_2Ag(208)$. Ber. N 20.19. Gef. N 20.03.

Azidoessigsäure-azid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$.

Versetzt man die wäßrige, eiskalte Lösung des salzsauren Azidoessigsäurehydrazids mit Natriumnitrit, so trübt sich die Mischung sofort unter Bildung von Azidoessigsäureazid. Letzteres wird mit Äther aufgenommen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ungemein scharf und stechend riechendes, in Wasser unlösliches Öl. Beim Erwärmen desselben mit Alkali erfolgt rasch Verseifung zu azidoessigsäurem und stickstoffwasserstoffsäurem Alkali.

Eine Probe der ätherischen Lösung des Azids wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure mit Benzaldehyd geschüttelt. Die hierbei entstehende, gelbliche, flockige Fällung gab beim Behandeln mit kaltem Äther an diesen Benzaldazin ab, das beim Verdunsten der gelben, ätherischen Lösung in spießigen Krystallen vom Schmp. 93° zurückblieb; der in Äther schwer lösliche Anteil erwies sich durch seinen Schmp. 149°, sowie durch die charakteristische Form weißer, leichter Nadeln beim Umkrystallisieren aus Alkohol als Benzalazidoessigsäurehydrazid. Das Filtrat des mit Benzaldehyd erhaltenen Niederschlags wurde mit Natronlauge neutralisiert und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; der Rückstand gab, in Wasser gelöst, beim Destillieren nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure, die im Destillat als Stickstoffsilber identifiziert wurde.

Salze der Azidoessigsäure.

Azidoessigsäures Natrium. Entsteht leicht durch kurzes Kochen von reinem Azidoessigester mit der berechneten Menge *n*-Natronlauge bis zur Lösung und hinterbleibt beim Eindunsten im Vakuum zur Trockne als schön krystallinischer, in Wasser spielend löslicher Rückstand von neutraler Reaktion.

Azidoessigsäures Barium wird in ähnlicher Weise durch Kochen von Azidoessigester mit überschüssigem Barytwasser gewonnen. Die vom unveränderten Baryt mit Kohlensäure in der Siedehitze befreite Lösung liefert bei starkem Einengen im Vakuum weiße, lang gestreckte, radialförmig angeordnete, dünne Tafeln des Bariumsalzes.

Azidoessigsäures Silber, $N_3 \cdot CH_2 \cdot COO Ag$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der konzentrierten Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat fast in berechneter Menge ab als weißer krystallinischer Niederschlag. Beim raschen Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erhält man weiße, glänzende Nadeln. Azidoessigsäures Silber verpufft beim Erhitzen und färbt sich am Lichte langsam dunkel.

0.1697 g Stbst.: 30.4 ccm N (19°, 743 mm). — 0.3138 g Stbst.: 0.2151 g AgCl. — 0.3747 g Stbst.: 0.2573 g AgCl.

$C_2H_2O_2N_3Ag$ (208). Ber. N 20.19, Ag 51.92.

Gef. » 20.12, » 51.60, 51.69.

Azidoessigsäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Dieselbe wurde bis jetzt in reinem Zustande nur in geringer Menge erhalten durch Zerlegung von azidoessigsäurem Barium in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb eine scharf riechende, farblose Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, die freie Azidoessigsäure. Dieselbe lieferte nach dem Lösen in wenig Wasser und Neutralisieren mit Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat das oben beschriebene, schwer lösliche azidoessigsäure Silber.

0.2337 g Stbst.: 40.3 ccm N (16°, 766 mm).

$C_2H_2O_2N_3Ag$ (208). Ber. N 20.19. Gef. N 20.27.

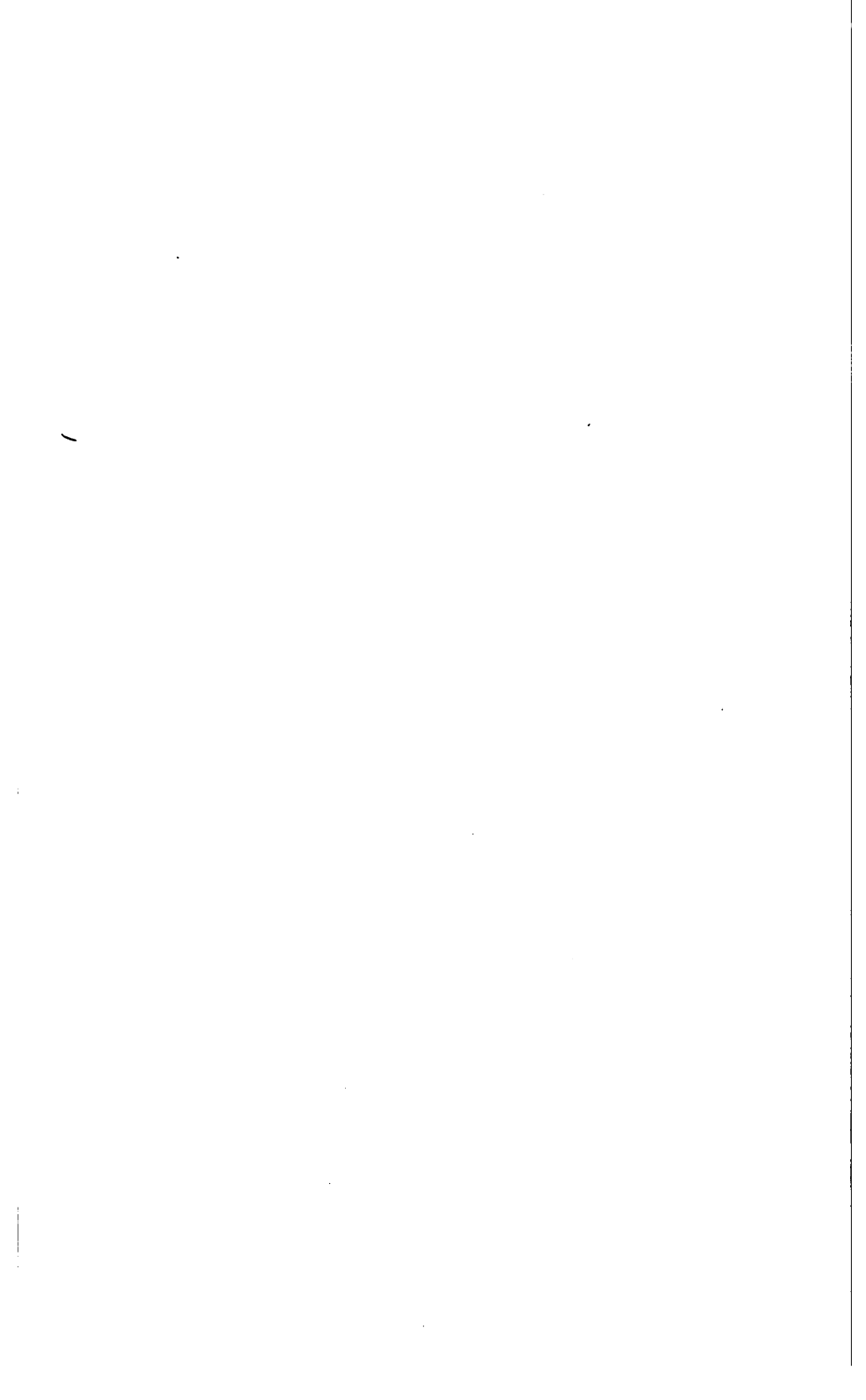
Spaltung von Azidoessigester mit starken Säuren.

Erwärmt man Azidoessigester mit Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser), so tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein; zugleich macht sich deutlich Geruch nach Formaldehyd bemerkbar (Spaltung der Azidoessigsäure in Formaldehyd und Carbaminsäure). Nach beendigter Reaktion gab eine Probe der schwefelsauren Lösung beim Übersättigen mit Alkali Ammoniak. Der übrige Teil wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetat versetzt und eine wäßrige Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat hinzugefügt; beim Erwärmen der Flüssigkeit auf 40° schied sich indessen kein Glyoxylsäurephenylhydrazon aus.

Spaltung von Azidoessigester mit starken Alkalien.

Beim Erhitzen von Azidoessigester mit überschüssiger, 50-prozentiger Kalilauge löst sich derselbe zunächst auf unter Bildung des Kaliumsalzes der Säure, bei weiterem Erwärmen aber entweichen unter

Aufbrausen Stickstoff und Ammoniak. Verdünnt man die alkalische Lösung mit Wasser, fügt verdünnte Salzsäure bis zur neutralen Reaktion und darauf überschüssiges, essigsaures Phenylhydrazin hinzu, so entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag. Letzterer ist in Natronlauge leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren nicht wieder gefällt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man weiße, glänzende Blättchen, die bei 176° unter lebhafter Zersetzung schmelzen; die alkalische Lösung gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium eine weiße Fällung von oxalsaurem Kalk. Die erhaltene Substanz ist sonach kein Glyoxylsäurephenylhydrazon, sondern identisch mit dem bereits bekannten, schwer löslichen Phenylhydrazinsalz der Oxalsäure¹⁾, dessen Schmelzpunkt an einem aus Oxalsäure und essigsaurem Phenylhydrazin bereiteten Vergleichspräparat ebenfalls bei 176° gefunden wurde.



SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXI. HEFT 2.

15.

61. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über Nitroso-diglykolamidsäure-ester und Nitroso-diglykol-
amidsäure-hydrazid.

BERLIN 1908.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in financial matters. The text notes that without clear records, it becomes difficult to track expenses, revenues, and overall performance over time.

2. The second section focuses on the role of technology in modern record-keeping. It highlights how digital tools and software solutions have revolutionized the way data is stored, accessed, and analyzed. These technologies not only reduce the risk of human error but also enable more efficient data management and reporting. The document suggests that organizations should invest in reliable digital systems to streamline their record-keeping processes.

3. The third part of the document addresses the legal and regulatory requirements surrounding record-keeping. It outlines the various laws and standards that govern the retention and disposal of records, particularly in industries with strict compliance obligations. The text stresses that organizations must stay up-to-date with these regulations to avoid potential legal consequences and ensure that their record-keeping practices are fully compliant.

4. The final section discusses the importance of data security and privacy in the context of record-keeping. As organizations store vast amounts of sensitive information, it is crucial to implement robust security measures to protect this data from unauthorized access, theft, or loss. The document recommends regular security audits, employee training, and the use of secure storage solutions to safeguard the integrity and confidentiality of the records.

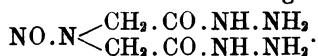
**61. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über Nitroso-diglykolamidsäure-ester und Nitroso-diglykol-
amidsäure-hydrazid.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Januar 1908.)

Wie aus der vorhergehenden Mitteilung von Curtius, Darapsky und Bockmühl: »Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester«¹⁾ ersichtlich, wird Diazoessigester von Hydrazinhydrat selbst bei anhaltendem Erhitzen nicht angegriffen.

Wir haben bei unseren Arbeiten einmal eine Beobachtung gemacht, welche dagegen zu sprechen schien. Der aus einem käuflich bezogenen Präparat von salzsaurem Glycinmethylester in der üblichen Weise bereitete, aber nicht fraktionierte rohe Diazoester reagierte lebhaft mit Hydrazinhydrat und gab nach dem Abkühlen einen schön kristallisierten Körper. Wir hielten letzteren anfangs für das gesuchte Diazoessigsäurehydrazid, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Dasselbe erwies sich aber unzweifelhaft als das Hydrazid der Nitroso-diglykolamidsäure von der Zusammensetzung



¹⁾ Emil Fischer, Ann. d. Chem. 190, 85 [1878].

²⁾ Diese Berichte 41, 344 [1908].

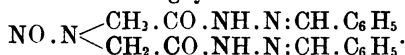
lich und scheidet sich beim Erkalten in großen, glänzenden, stark doppelbrechenden Tafeln größtenteils wieder ab, die parallel der einen Krystallkante auslöschen und dem rhombischen oder monoklinen System angehören. Die Verbindung schmilzt bei 175° unter Zersetzung und zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0.2675 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.1272 g H₂O. — 0.2052 g Sbst.: 0.1893 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 40 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1830 g Sbst.: 71 ccm N (21°, 757 mm).

C₄H₁₀O₃N₆ (190). Ber. C 25.26, H 5.26, N 44.21.
Gef. » 25.37, 25.16, » 5.31, 5.37, » 44.20, 43.99.

Kocht man Nitroso-diglykolamidsäurehydrazid mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Stickstoffwasserstoff, indem das abgespaltene Hydrazin mit der gleichzeitig aus der Nitrosogruppe durch Hydrolyse entstehenden salpetrigen Säure in Reaktion tritt.

Dibenzal-Nitroso-diglykolamidsäure-hydrazid,



Beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von Nitroso-diglykolamidsäurehydrazid mit Benzaldehyd scheidet sich Dibenzal-Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid als weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag in berechneter Menge ab. Da die Substanz auch von kochendem Alkohol kaum gelöst wird, wurde das Rohprodukt nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und nach dem Trocknen im Vakuum direkt der Analyse unterworfen. Schmp. 215° unter Zersetzung.

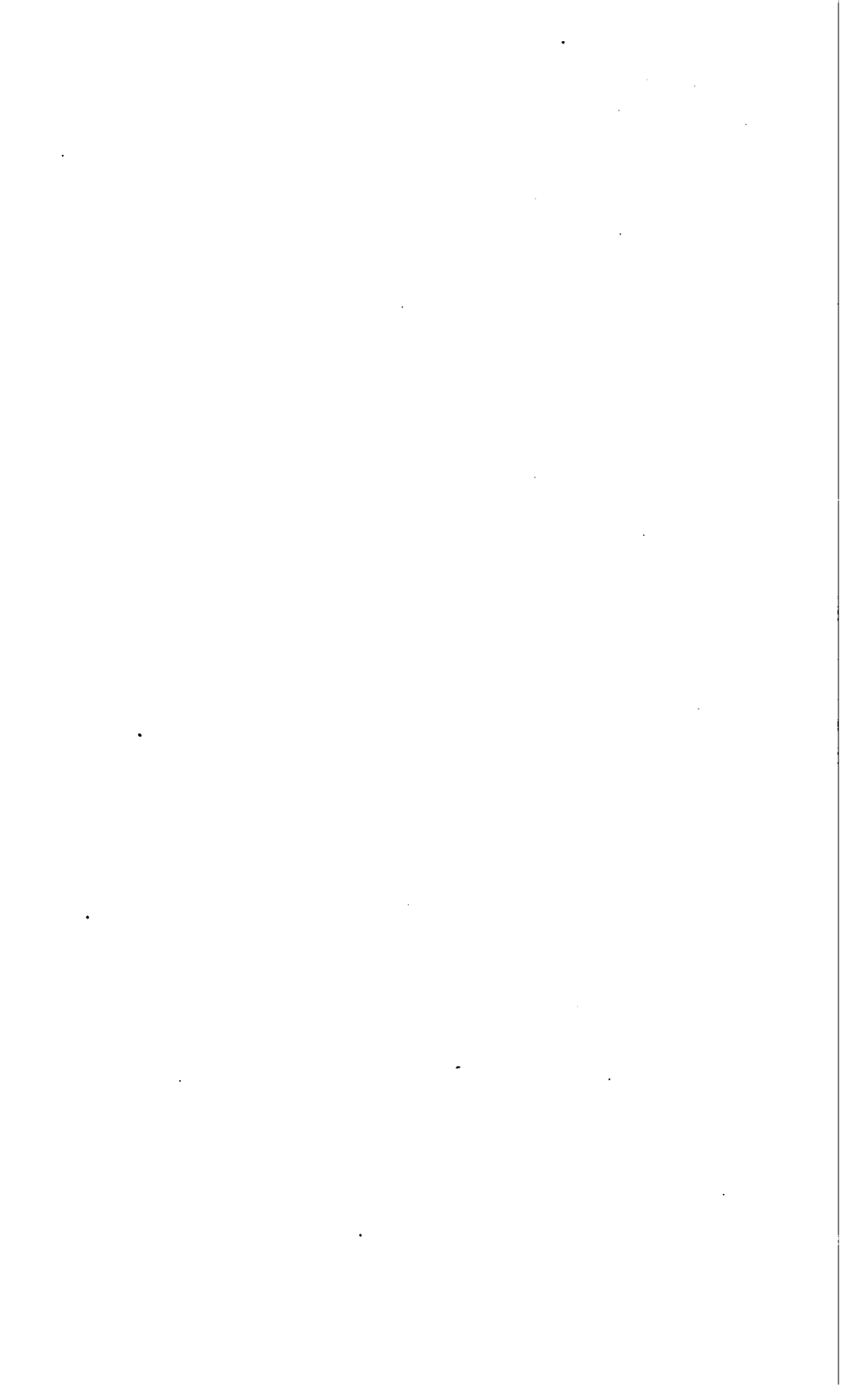
0.3033 g Sbst.: 60 ccm N (19°, 753 mm).
C₁₈H₁₈O₃N₆ (366). Ber. N 22.95. Gef. N 22.53.

Die Verbindung gibt gleichfalls sehr schön die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Nitroso-diglykolamidsäure-azid, $\text{NO} \cdot \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \end{cases}$

Versetzt man eine essigsäure Lösung von Nitrosodiglykolamid-säurehydrazid mit salpetrigsaurem Natrium, so tritt keine Veränderung ein. Setzt man dagegen unter guter Kühlung etwas Salzsäure zu, so scheidet sich sofort das Azid der Nitrosodiglykolamidsäure als gelbliches, in Äther lösliches Öl von eigentümlichem Geruch aus.

Wir gedenken, die beschriebenen Verbindungen der Diglykolamidsäure, ebenso das Hydrazid und Azid der Triglykolamidsäure näher zu untersuchen.



SONDERABDRUCK.

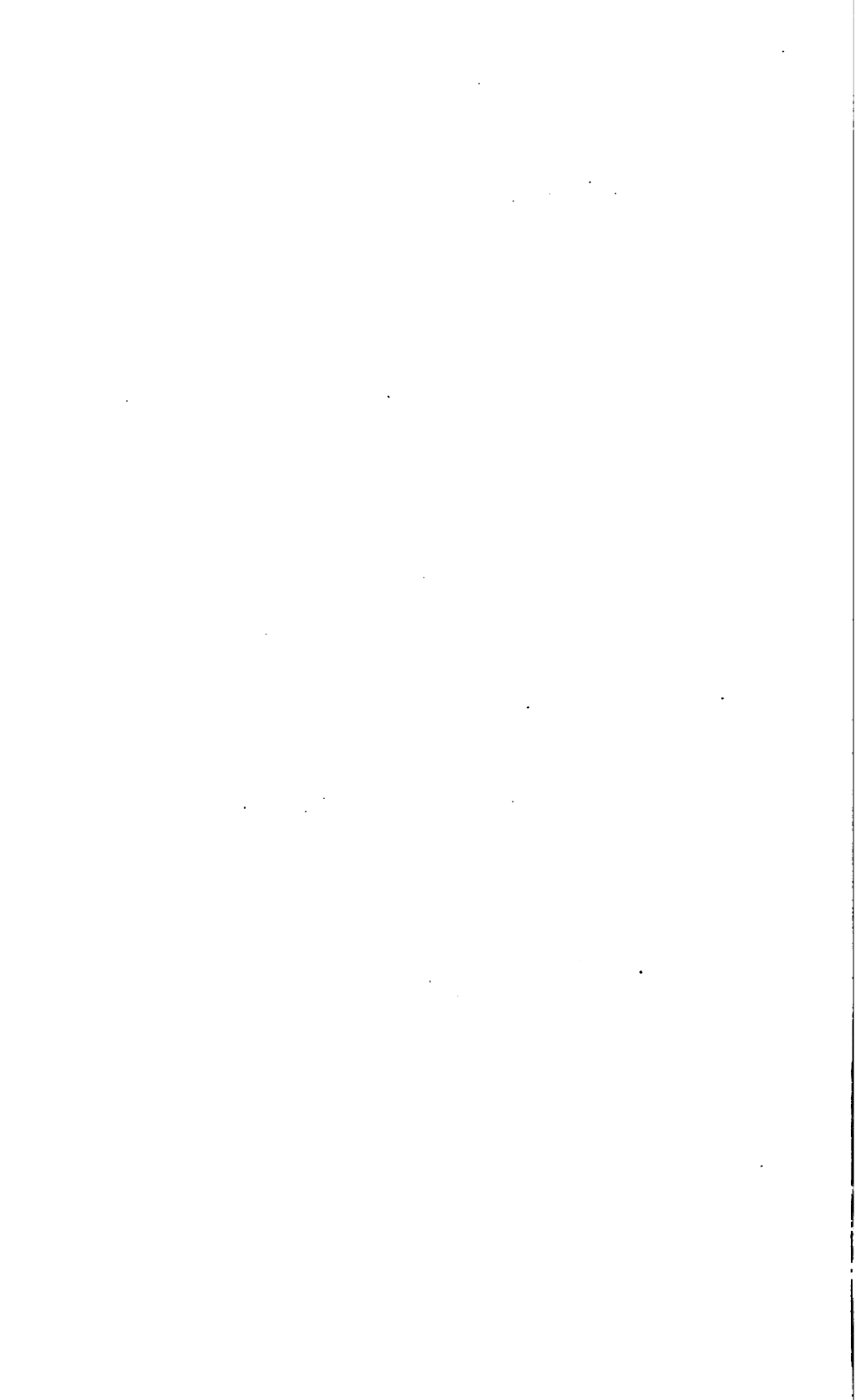
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXI. HEFT 13.

16.

517. Th. Curtius und Eugen Rimele: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazooessigester.

BERLIN 1908.

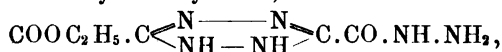


517. Th. Curtius und Eugen Rimele: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazoessigester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester⁴⁾ haben wir auch das Verhalten von Bisdiazoessigester gegen Hydrazinhydrat näher studiert. Während der Azomethanring des Diazoessigesters durch Hydrazin in den Azidring übergeführt wird, bleibt der 6-gliedrige Dihydotetrazinring des Bisdiazoessigesters hierbei als solcher erhalten, indem das Hydrazinhydrat nur mit den beiden Carboxäthylgruppen in Reaktion tritt. So entsteht zunächst Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



das bei weiterer Einwirkung von Hydrazinhydrat in Bisdiazoessigsäure-bishydrazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, übergeht. Bisdiazoessigester zeigt somit gegenüber Hydrazinhydrat ein

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 344 [1908].

ähnliches Verhalten wie Terephthalsäureester, welcher letzterer gleichfalls zunächst ein Esterhydrazid liefert¹⁾. In beiden Fällen befinden sich die Carboxäthylgruppen in 1,4-Stellung zu einander. Diese Stellung ist nach früheren Untersuchungen für die Bildung von aromatischen Esterhydraziden erforderlich. Isophthalsäureester gibt nur das Bishydrazid²⁾, während Phthalsäureester, der die beiden Carboxäthylgruppen in 1,2-Stellung zu einander enthält, das cyclische sekundäre Phthalhydrazid³⁾ und Hemimellithsäureester ein sogenanntes Hydrazidhydrazid⁴⁾ liefert.

Durch salpetrige Säure wird Bisdiazooessigsäure-äthylesterhydrazid unter gleichzeitiger Oxydation des Dihydropyridinringes zum Tetrazinring in das prachtvoll violettrote Tetrazindicarbonsäure-äthylester-azid, $\text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} - \text{N} \\ \text{= N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, und Bisdiazooessigsäure-bishydrazid in das noch nicht näher untersuchte Tetrazindicarbonsäure-bisazid, $\text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} - \text{N} \\ \text{= N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, übergeführt. Die rote alkoholische Lösung von Tetrazindicarbonsäure-äthylester-azid wird beim Kochen fast völlig entfärbt unter Entwicklung von nahezu 2 Mol. Stickstoff, von denen das eine aus der Azidgruppe stammt, während das andere aus dem Tetrazinring abgespalten wird.

Curtius, Darapsky und Müller haben gefunden, daß Bisdiazooessigsäure beim Umkrystallisieren teilweise in ihr schwer lösliches saures Hydrazinsalz umgewandelt wird⁵⁾. Wir haben nunmehr auch das neutrale Hydrazinsalz dargestellt und eine Reihe weiterer saurer Salze der Bisdiazooessigsäure. Hierbei ergab sich, daß nur die einwertigen Alkalimetalle und die einwertige Diammoniumgruppe zur Bildung saurer Salze befähigt sind.

Experimentelles.

Darstellung von Bisdiazooessigsäureester.

Hantzsch und Silberrad⁶⁾ haben Bisdiazooessigsäure-äthylester nach dem Verfahren von Curtius und Lang⁷⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf überschüssiges bisdiazooessigsäures Silber in einer

¹⁾ Curtius und Davidis, Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 78 [1896].

²⁾ Ebenda S. 74. ³⁾ Ebenda S. 72.

⁴⁾ Alois Schmitz, Über das Hydrazid der Trimesinsäure und der Hemimellithsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg, Druck von J. Hörning, 1902.

⁵⁾ Diese Berichte 40, 1191 [1907].

⁶⁾ Diese Berichte 33, 72 [1900].

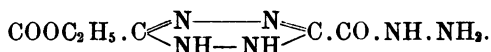
⁷⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 540 [1888].

Ausbeute bis zu 25 % erhalten. Durch Esterifizierung der freien Säure mit Diazoäthan konnten wir Bisdiazoessigsäureäthylester leicht mit vorzüglicher Ausbeute gewinnen.

Eine ätherische Lösung von Diazoäthan¹⁾ wird unter Eiskühlung und Umschütteln so lange mit fein pulverisierter Bisdiazoessigsäure versetzt, als noch Stickstoffentwicklung eintritt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird die ungelöst gebliebene, überschüssige Säure abfiltriert; beim Verdunsten des Filtrats bleibt Bisdiazoessigester in schönen, gelbroten Krystallen zurück neben Spuren einer öligen Substanz. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther zeigte der Ester den scharfen Schmp. 113°.

Ebenso glatt verläuft auch die Bildung von Bisdiazoessigsäuremethylester aus Bisdiazoessigsäure und Diazomethan.

Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



Eine Lösung von 5 g Bisdiazoessigsäure-äthylester in ca. 280 ccm absolutem Alkohol wird mit 2.2 g Hydrazinhydrat 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Gemisch trübt sich alsbald unter Abscheidung eines feinen Niederschlags, der sich beim Schütteln zu hellgelben Flocken zusammenballt. Die Substanz wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4.65 g (berchnet 4.7 g). Das Rohprodukt ist direkt analysenrein.

0.1817 g Sbst.: 0.2254 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 0.1240 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 38.4 ccm N (23°, 750 mm). — 0.1091 g Sbst.: 38.2 ccm N (22°, 756 mm).

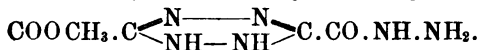
C₆H₁₀O₃N₆. Ber. C 33.64, H 4.67, N 39.25.
Gef. » 33.38, 33.89, » 4.86, 4.93, » 39.52, 39.26.

Die zuletzt aufgeführte Stickstoffbestimmung wurde mit einem aus heißem Wasser umkrystallisierten Präparate vorgenommen.

Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid ist in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton unlöslich, sehr schwer löslich in heißem Wasser (ca. 1 : 400). Aus der neutral reagierenden wäßrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, zarte Nadelchen ab, die bei 228—231° unter starkem Aufblähen schmelzen. Außer von Wasser wird die Substanz auch von Mineralsäuren und Eisessig, sowie von Alkalien aufgenommen.

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 31, 2643 [1898].

Bisdiazoessigsäure-methylester-hydrazid,

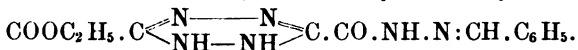


Wird wie obiges Äthylesterhydrazid durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazoessigsäure-methylester in alkoholischer Lösung in der Kälte gewonnen. Schmp. 211°.

0.1210 g Sbst.: 43.7 ccm N (15°, 762 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. N 42.0. Gef. N 42.2.

Benzal-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,

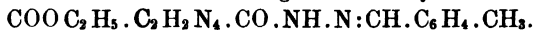


Entsteht leicht beim Schütteln der salzsauren Lösung des Esterhydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd. Gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver, das sich bei 233—234° zersetzt. Unlöslich in Wasser, äußerst schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

0.1492 g Sbst.: 0.2822 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . — 0.1327 g Sbst.: 32.4 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1518 g Sbst.: 35.1 ccm N (10°, 768 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 51.65, H 4.63, N 27.81.

Gef. » 51.55, » 4.88, » 28.12, 27.85.

p-Methylbenzal-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,

Wird wie die vorige Verbindung durch Schütteln von *p*-Toluylaldehyd mit einer Lösung des Esterhydrazids in stark verdünnter Salzsäure gewonnen. Die Substanz schmilzt bei 237° unter vorherigem Sintern und ist in Alkohol noch schwerer löslich wie das obige Benzalprodukt.

0.1182 g Sbst.: 27.3 ccm N (16°, 762 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. N 26.58. Gef. N 26.87.

Aceton-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



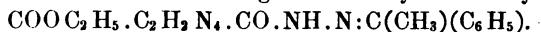
Das Esterhydrazid wird mit Aceton unter Zusatz der eben zur Lösung erforderlichen Menge Wasser kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum scheiden sich feine, hellgelbe Nadeln ab vom Schmp. 115°. Löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwerer in Äther.

0.1294 g Sbst.: 0.2030 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 42.52, H 5.51.

Gef. » 42.79, » 5.67.

Acetophenon-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



Entsteht bei ¼-stündigem Kochen des Esterhydrazids mit der 6—8-fachen Menge Acetophenon. Das dunkelrote Reaktionsgemisch erstarrt beim

Abkühlen zu einer gelbroten, krystallinischen Masse. Letztere wird in warmem Alkohol gelöst; beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich hellgelbe, glänzende Nadelchen ab, die bei 182—185° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung wieder in die Komponenten gespalten.

0.1538 g Sbst.: 35.8 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_6$. Ber. N 26.58. Gef. N 26.50.

Acetyl-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



Das Esterhydrazid wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt und die erhaltene gelbe Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet. Hierbei hinterbleibt ein gelbes Pulver, das durch Waschen mit Äther von anhaftendem Essigsäureanhydrid befreit wird. Schmp. 166°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1449 g Sbst.: 41.6 ccm N (14°, 746 mm).

$C_8H_{12}O_4N_6$. Ber. N 32.81. Gef. N 32.98

Chlorhydrat des Bisdiazoessigsäure-äthylester- hydrazids,
 $COOC_2H_5 \cdot C_2H_2N_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.

5 g fein gepulvertes Esterhydrazid werden mit einer Mischung von 40 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.10) und 180 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt, von Spuren ungelöster Substanz abfiltriert und aus dem Filtrat durch allmählichen Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter Kühlung das Chlorhydrat gefällt. Die so erhaltenen feinen Nadeln werden nach 1-stündigem Stehen abgesaugt und im Vakuum über Kali getrocknet. Ausbeute 4.5 g.

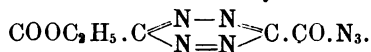
0.1024 g Sbst.: 30 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1047 g AgCl (nach Carius).

$C_6H_{11}O_3N_6Cl$. Ber. N 33.54, Cl 14.16.

Gef. » 33.36, » 14.19.

Das Salz krystallisiert ähnlich dem freien Esterhydrazid in feinen goldgelben Nadeln, die bei 212° schmelzen und mit Wasser schon in der Kälte teilweise dissoziieren. Beim Kochen mit Wasser wird das Salz völlig in Salzsäure und das ursprüngliche Esterhydrazid wieder gespalten, welches letzteres beim Abkühlen der wäßrigen Lösung in goldgelben Schuppen vom Schmp. 230° sich abscheidet.

Tetrazindicarbonsäure-äthylester-azid,



1.25 g des obigen Chlorhydrats werden mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure zu einem dünnen Brei angerieben, das Gemisch in einem Scheidetrichter unter Zusatz von etwas Eis mit 20 ccm Chloroform versetzt und allmählich eine konzentrierte Lösung

von 0.96 g Natriumnitrit (2 Mol.) hinzugefügt. Das so entstehende Azid löst sich beim Umschütteln in dem Chloroform mit tief roter Farbe auf. Die Chloroformlösung wird einige Male mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum scheiden sich prachtvoll violettrot gefärbte Blättchen aus, die beim Erhitzen verpuffen. Ausbeute 0.35 g.

0.0593 g Sbst.: 22.1 ccm N (16°, 766 mm). — 0.0620 g Sbst.: 23.0 ccm N (12°, 766 mm).

$C_6H_5O_2N_7$. Ber. N 43.94. Gef. N 43.59, 44.18.

Die Substanz ist spielend löslich in Aceton, leicht in Chloroform, schwerer dagegen in Äther mit tief roter Farbe. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht unter Gasentwicklung eine gelbe Flüssigkeit, die reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure enthält. Alkohol und Anilin wirken schon in der Kälte auf das Azid unter Stickstoffentwicklung ein.

Zersetzung von Tetrazindicarbonsäure-äthylester-azid mit Alkohol.

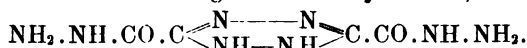
Das Esterazid wurde mit absolutem Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht.

0.206 g Sbst.: 38 ccm N (17°, 758 mm).

Austritt von $2N_2$. Ber. N 25.11. Gef. N 21.26.

Die so erhaltene, goldgelbe, alkoholische Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum ein in Wasser schwer lösliches Öl von saurer Reaktion. Beim Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure entwickelte sich Kohlensäure, die durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen wurde; die salzsaure Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin, mit Natronlauge Ammoniak und mit Chlorcalcium nach dem Neutralisieren und Wiederansäuern mit Essigsäure einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Calcium.

Bisdiazoessigsäure-bishydrazid,



Eine ganz konzentrierte, warme, alkoholische Lösung von Bisdiazoessigester wird mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt und die Mischung etwa 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Die abgeschiedenen goldgelben Flitterchen werden abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Bei weiteren Versuchen wurde der Ester direkt mit überschüssigem Hydrazinhydrat oder wasserfreiem Hydrazin gekocht. Die erhaltenen Produkte schmolzen zwischen 265—275° unter Zersetzung; die Analysen ergaben stets 2—3% Stickstoff zu wenig.

I. Rohprodukt. — 0.1569 g Sbst.: 0.1376 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 71.1 ccm N (21°, 745 mm). — 0.1357 g Sbst.: 63.3 ccm N (14°, 748 mm). — 0.1078 g Sbst.: 49.3 ccm N (11°, 752 mm).

II. Einmal aus Wasser umkrystallisierte Substanz. — 0.0843 g Sbst.: 40.4 ccm N (22°, 754 mm).

III. Zweimal aus Wasser umkrystallisierte Substanz. — 0.0983 g Sbst.: 48.0 ccm N (22°, 756 mm).

C₄H₈O₂N₈. Ber. C 24.00, H 4.00, N 56.00.

Gef. » 23.92, » 5.13, » 53.32, 53.74, 53.68, 53.73, 54.38.

Bisdiazoessigsäure-bishydrazid löst sich in etwa 800 Teilen heißen Wassers, also ungefähr doppelt so schwer als das Esterhydrazid.

Bisbenzal-Bisdiazoessigsäure-bishydrazid,

C₆H₅.CH:N.NH.CO.C₂H₂N₄.CO.NH.N:CH.C₆H₅.

Diese Verbindung wurde durch Schütteln der verdünnten salzsauren Lösung des obigen Bishydrazids mit Benzaldehyd erhalten. Gelbes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver; Schmelzpunkt über 290°.

0.2199 g Sbst.: 0.4624 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 48.2 ccm N (13°, 740 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₈. Ber. C 57.45, H 4.26, N 29.78.

Gef. » 57.35, » 4.47, » 29.35.

Bischlorhydrat des Bisdiazoessigsäure-bishydrazids,

HCl, NH₂.NH.CO.C₂H₂N₄.CO.NH.NH₂, HCl.

Wird in gleicher Weise, wie das früher beschriebene salzsaure Salz des Esterhydrazids, durch Fällung der verdünnten salzsauren Lösung von Bisdiazoessigsäure-bishydrazid mit konzentrierter Salzsäure gewonnen.

0.1872 g Sbst.: 65 ccm N (14°, 756 mm). — 0.1741 g Sbst.: 0.1768 g AgCl (nach Carius).

C₄H₁₀O₂N₈Cl₂. Ber. N 41.02, Cl 26.01.

Gef. » 40.34, » 25.11.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit etwas Salzsäure und Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein violetter, feinkristallinischer Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen äußerst heftig explodiert und jedenfalls das Bisdiazoessigsäure-bisazid darstellt.

Neutrales bisdiazoessigsäures Diammonium,

N₂H₅.COO.C₂H₂N₄.COO.N₂H₅.

Entsteht durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Bisdiazoessigsäure mit überschüssigem Hydrazinhydrat. Das Salz ist in Alkohol und Äther völlig unlöslich und krystallisiert aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in schönen, gelben Nadelchen, die merk-

würdigerweise bei der gleichen Temperatur wie das saure Salz¹⁾, nämlich bei 183—188° schmelzen.

0.1984 g Sbst.: 0.1484 g CO₂, 0.0941 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 63.3 ccm N (22°, 746 mm). — 0.1565 g Sbst.: 64.8 ccm N (16°, 754 mm).

C₄H₁₂O₄N₈. Ber. C 20.34, H 5.09, N 47.46.

Gef. » 20.40, » 5.30, » 47.82, 47.65.

Beim Kochen des Salzes mit Wasser erfolgt keine Zersetzung, wie die nachstehende Analyse zeigt.

0.1256 g Sbst.: 53 ccm N (19°, 748 mm).

Gef. N 47.49.

Saures bisdiazooessigsäures Ammonium,
COOH.C₂H₂N₄.COO.NH₄.

Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Bisdiazooessigsäure mit Ammoniakgas scheidet sich neutrales bisdiazooessigsäures Ammonium²⁾ in gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln ab, die bei 217° schmelzen.

0.1483 g Sbst.: 53.8 ccm N (20°, 754 mm).

C₄H₁₀O₄N₆. Ber. N 40.77. Gef. N 40.96.

Versetzt man die wäßrige Lösung des neutralen Salzes mit der berechneten Menge Bisdiazooessigsäure in alkoholischer Lösung, so scheidet sich das schwer lösliche saure Salz ab, das aus Wasser in orangeroten Nadelchen vom Schmp. 192° krystallisiert.

0.1783 g Sbst.: 57.4 ccm N (19°, 760 mm).

C₄H₇O₄N₅. Ber. N 37.04. Gef. N 36.83.

Saures bisdiazooessigsäures Natrium, COOH.C₂H₂N₄.COONa + H₂O, Wird gleich dem obigen sauren Ammoniumsalz durch Fällung der wäßrigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit der alkoholischen Lösung der freien Säure gewonnen. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser und krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, gelben Nadeln.

0.1400 g Sbst.: 33.7 ccm N (23°, 752 mm). — 0.2124 g Sbst.: 50.6 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1403 g Sbst.: 32.9 ccm N (19°, 759 mm). — 0.4095 g Sbst.: 0.1356 g Na₂SO₄. — 0.2308 g Sbst.: 0.0769 g Na₂SO₄. — 0.3850 g Sbst.: 0.1274 g Na₂SO₄.

C₄H₃O₄N₄Na + H₂O. Ber. N 26.41,

Na 10.85.

Gef. » 26.70, 26.71, 26.79, » 10.74, 10.81, 10.73.

Saures bisdiazooessigsäures Kalium, COOH.C₂H₂N₄.COOK. Ist in Wasser schwerer löslich als das saure Natriumsalz und wird wie dieses dargestellt. Das Salz ist krystallwasserfrei.

0.1295 g Sbst.: 30.5 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2581 g Sbst.: 0.1059 g K₂SO₄. — 0.2410 g Sbst.: 0.1005 g K₂SO₄.

C₄H₃O₄N₄K. Ber. N 26.66, K 18.57,

Gef. » 26.94, » 18.43, 18.73.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1191 [1907].

²⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 538 [1888].

Bisdiazoessigsäures Barium, $\text{COO ba} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4 \cdot \text{COO ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich auf Zusatz einer wäßrigen Chlorbariumlösung zu einer alkoholischen Lösung von Bisdiazoessigsäure ab als gelber, feinpulvriger Niederschlag. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser unlöslich. Auch bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Bisdiazoessigsäure erhält man immer das neutrale und nicht das saure Salz.

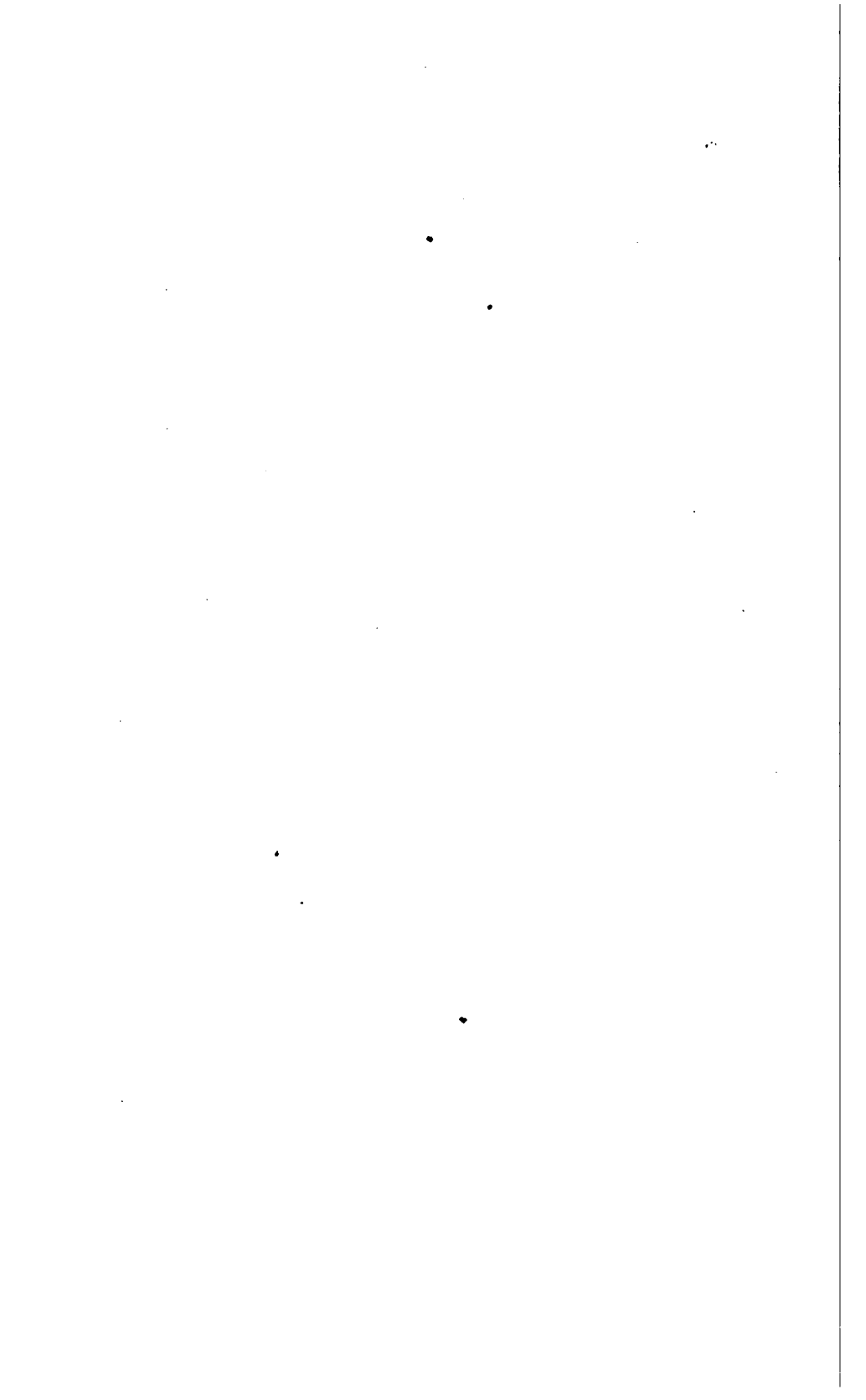
0.1691 g Sbst.: 25.0 ccm N (22°, 756 mm). — 0.3576 g Sbst.: 0.2420 g BaSO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 16.31, Ba 40.02.

Gef. » 16.58, » 39.83.

Ebenso wenig gelang es, ein saures Silbersalz zu gewinnen. Das durch Fällung äquimolekularer Mengen Bisdiazoessigsäure und Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung bereitete Salz gab zwar bei der Analyse Zahlen, die annähernd der Zusammensetzung eines sauren Silbersalzes entsprachen; die Entstehung geringer Mengen Bisdiazoessigeste durch Umsetzung dieses Salzes mit Jodmethyl weist indessen darauf hin, daß das erhaltene Produkt ein Gemenge von neutralem Salz und freier Säure darstellte. Beim Erhitzen lieferte das Silbersalz rotviolette Dämpfe, aus denen sich beim Abkühlen 1.2.4.5-Tetrazin¹⁾ abschied in feinen, roten Nadeln vom Schmp. 99°.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 84 [1907].



SONDERABDRUCK.

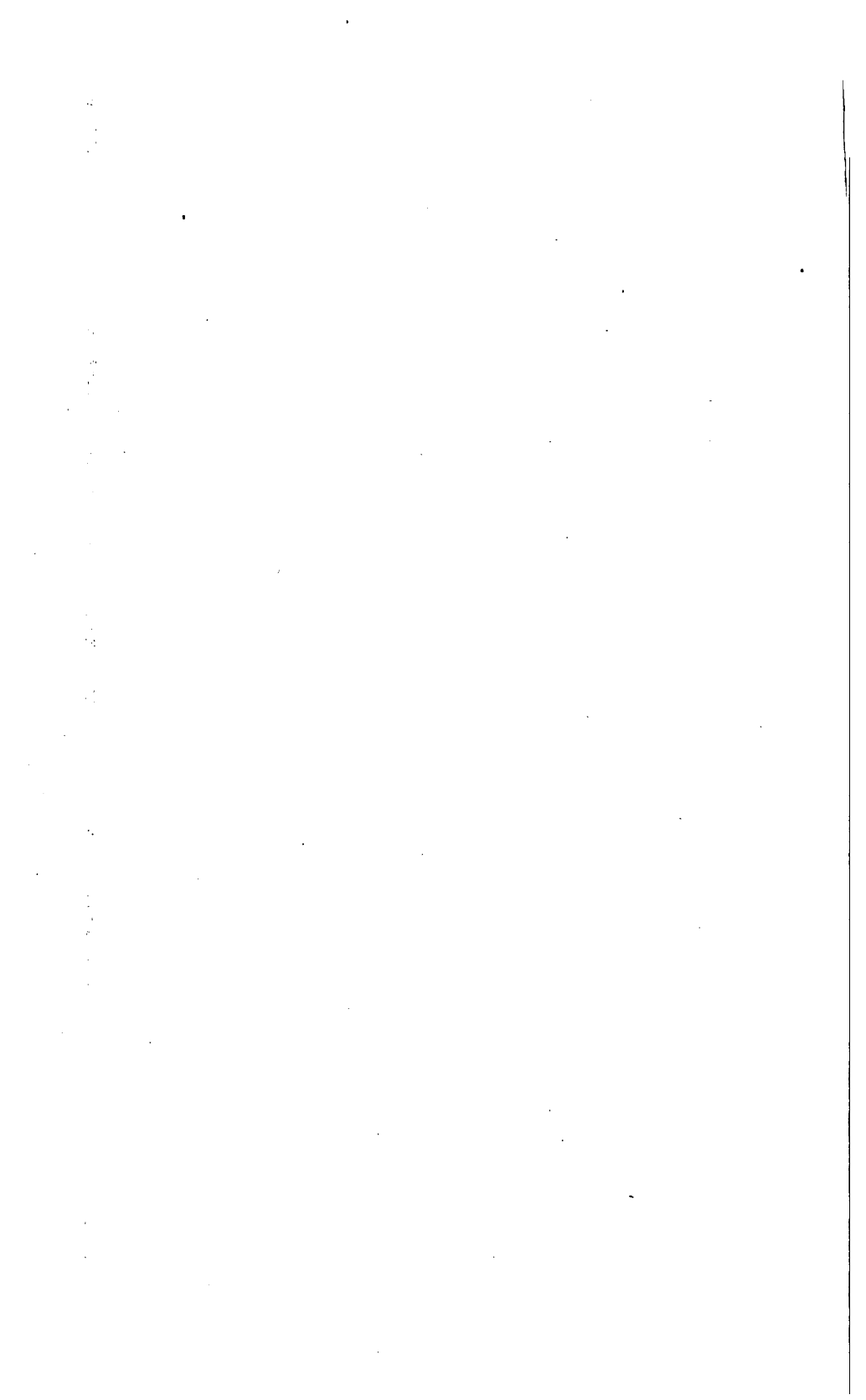
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXI. HEFT 13.

17.

518. Ernst Müller: Über Pseudodiazooessigsäure.

BERLIN 1908.



518. Ernst Müller: Über Pseudodiazoessigsäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

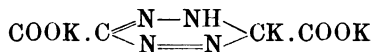
Die nachstehende Arbeit schließt sich an an die früheren gemeinschaftlichen Untersuchungen mit Curtius und Darapsky über die Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigester.

In ihrer ersten Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid« haben Curtius, Darapsky und Müller bereits darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigester neben Bisdiazoessigsäure und Hydrotetrazindicarbonsäure (der jetzigen *N*-Amidotriazoldicarbonsäure) sehr wahrscheinlich auch die zum Pseudodiazoacetamid gehörige Säure, die Pseudodiazoessigsäure, entsteht¹⁾. Sie hatten nämlich gefunden, daß rohe Bisdiazoessigsäure beim Umkrystallisieren aus Wasser lebhaft Gas entwickelt, während die reine Säure beim Erwärmen damit nur geringe Zersetzung erleidet, und ferner, daß die sauren Mutterlaugen bei der Abscheidung der Bisdiazoessigsäure aus dem rohen Kaliumsalz durch Schwefelsäure

¹⁾ Diese Berichte 39, 3424 [1906].

reichliche Mengen Hydrazinsalz enthalten, welch letzteres beim Kochen der Lösung in der für Pseudodiazacetamid charakteristischen Weise verschwindet¹⁾. — Es ist nunmehr gelungen, Pseudodiazoesigsäure in Form ihrer Salze zu fassen.

Bei mehrstündigem Verrühren von Diazoessigester mit konzentrierter Kalilauge unter guter Kühlung entsteht ein hellgelbes Kaliumsalz, dessen wäßrige Lösung beim Ansäuern mit Schwefelsäure keine Bisdiazoessigsäure abscheidet, sondern damit lebhaft Gasentwicklung zeigt, ähnlich der des monomolekularen, echten diazoessigsäuren Kaliums, aber ohne sich wie diese völlig zu entfärben; die schwefelsaure Lösung enthält reichliche Mengen Hydrazinsulfat. Die nähere Untersuchung ergab, daß in dem so gewonnenen Salz das Trikaliumsalz der Pseudodiazoesigsäure von folgender Formel



vorliegt. Dasselbe entspricht also in seiner Zusammensetzung ganz dem primären Einwirkungsprodukt von flüssigem Ammoniak auf Diazoessigester, dem Pseudodiazacetamid-ammonium²⁾:



Nach dieser Auffassung besitzt das Wasserstoffatom der Methingruppe der Pseudodiazoesigsäure infolge des doppelten Einflusses der benachbarten Carbonyl- und Azogruppe saure Eigenschaften, während nach der ursprünglichen Annahme von Curtius, Darapsky und Müller³⁾ das Ammonium im Pseudodiazacetamid-ammonium den Wasserstoff der Imidogruppe ersetzt, die später von ihnen diskutierte Formel eines echten Bisdiazomethanderivats aber dem gleichen Gedanken Rechnung trägt⁴⁾. Daß nicht, wie bei dem 5-gliedrigen Tetrazol, die Imido-, sondern die Methingruppe den Träger der sauren Eigenschaften bildet, wird dadurch wahrscheinlich, daß Bisdiazoessigsäure, die keine Methin-, wohl aber zwei Imidogruppen enthält, auch mit einem großen Überschuß von Alkalien kein Trimetallsalz, sondern nur Dimetallsalze zu liefern vermag.

In gleicher Weise, wie Pseudodiazacetamid-ammonium mit Essigsäure in das freie Amid übergeht, spaltet auch obiges Trikaliumsalz unter dieser Bedingung das in die Methingruppe eingetretene Metall ab unter Bildung des Dikaliumsalzes der Pseudodiazoesigsäure,

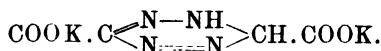
¹⁾ Diese Berichte **39**, 3412 [1906].

²⁾ Curtius, Darapsky und Müller, ebenda 3425.

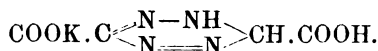
³⁾ Ebenda.

⁴⁾ Ebenda 3780.

das auf Zusatz von Alkohol zu der essigsäuren Lösung als citronengelber Niederschlag abgeschieden wird:



Durch Einwirkung von Eisessig erhält man endlich aus beiden Salzen das Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure von der Formel:

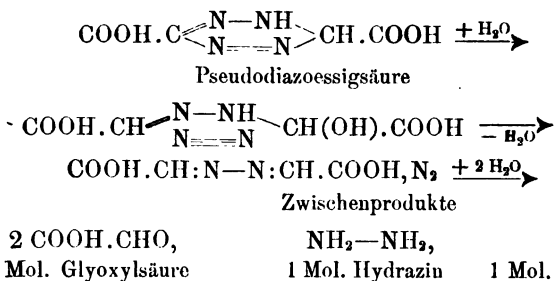


Die außerdem noch mögliche Formel



kommt auf Grund des weiter unten näher beschriebenen interessanten Verhaltens gegen salpetrige Säure nicht in Betracht.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird pseudodiazoessigsäures Kalium in ganz entsprechender Weise hydrolysiert, wie Pseudodiazoacetamid¹⁾; man erhält hierbei aus einem Molekül Pseudodiazoessigsäure 2 Mol. Glyoxylsäure, 1 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Stickstoff im Sinne des Schemas:



Bei längerem Kochen von pseudodiazoessigsäurem Kalium mit Säuren verschwindet das Hydrazin wieder, indem es in Ammoniak übergeht unter gleichzeitiger Oxydation der Glyoxylsäure zu Oxalsäure²⁾.

Die wäßrige Lösung des Dikaliumsalzes der Pseudodiazoessigsäure gibt mit einer Reihe von Metallsalzlösungen schwer lösliche Fällungen von gelber bis brauner Farbe; so erhält man mit Silbernitrat sofort ein schön gelbes Silbersalz, das aber nach der Analyse mehr Silber enthält, als dem normalen Disilbersalz entspricht; auch das gleichfalls schwer lösliche, gelbe Bleisalz ist ähnlich zusammengesetzt. Mit Chlorbarium gibt die Lösung des Kaliumsalzes sofort einen gelben Nieder-

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3411 [1906].

²⁾ Ebenda 3412.

schlag des Bariumsalzes, mit Kupfervitriol eine dunkelbraune Fällung des Kupfersalzes und mit Sublimat nach einigem Stehen ein braungelbes Quecksilbersalz. Beim Sättigen der wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes mit Ammoniakgas unter guter Kühlung scheidet sich ein bräunlich gelber, krystallinischer Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung annähernd der Addition von 1 Mol. Ammoniak entspricht.

Bei dem Versuche zur Darstellung von Pseudodiazoessigester aus pseudodiazoessigsurem Silber und Jodäthyl wurde ein gelbrotes Öl erhalten und daraus durch Einwirkung von Ammoniak ein braunes Amid. Letzteres war verschieden von dem Pseudodiazoacetamidammonium, es dürfte daher bei der Äthylierung auch die Methingruppe in Mitleidenschaft gezogen worden sein.

Die Pseudodiazoessigsäure selbst wurde bis jetzt nur in wäßriger Lösung erhalten durch Zerlegung von pseudodiazoessigsurem Blei mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte gelbe Lösung reagierte deutlich sauer und gab alle charakteristischen Reaktionen der Pseudo-Reihe: Stickstoffentwicklung beim Erwärmen mit Säuren und Bildung von Glyoxylsäure und Hydrazin; indessen ließ sich schon von vornherein in der kalten Lösung Hydrazin nachweisen, dessen Anwesenheit auf eine teilweise Zersetzung der unbeständigen Pseudodiazoessigsäure durch den angewandten Schwefelwasserstoff schließen läßt.

Während Diazoessigester durch konzentrierte Kalilauge in der Kälte nur langsam zu pseudodiazoessigsurem Kalium verseift wird, vollzieht sich die gleiche Umwandlung bei Gegenwart von Alkohol mit überraschender Leichtigkeit. Schüttelt man wäßrig-alkoholisches Kali mit Diazoessigester kräftig durch, so erstarrt die Mischung nach wenigen Minuten unter deutlich wahrnehmbarer Erwärmung zu einem gelben Brei von pseudodiazoessigsurem Kalium.

Besonders bemerkenswert ist, daß auch das monomolekulare diazoessigsure Kalium bei gelinder Einwirkung von konzentrierten Alkalien gleichfalls in pseudodiazoessigsures Kalium übergeht.

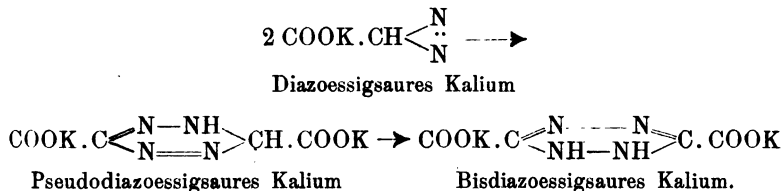
Traube¹⁾ hat durch Verseifen von Diazoessigester mit verdünnter Natronlauge in der Kälte und Eindampfen im Vakuum bei 30—40° reines diazoessigsures Natrium in fester Form erhalten. Das von mir nach dem gleichen Verfahren dargestellte diazoessigsure Kalium enthielt stets geringe Mengen von pseudodiazoessigsurem Salz beigemischt, obgleich bei der Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Weg annähernd richtige Zahlen gefunden wurden; in der schwefel-

¹⁾ Diese Berichte 29, 669 [1896].

sauren Lösung des Salzes ließen sich nämlich Spuren von Hydrazin und Glyoxylsäure nachweisen.

Silberrad¹⁾ hat zuerst gefunden, daß Pseudodiazoacetamid beim Erwärmen mit Kalilauge in bisdiazooessigsäures Kalium übergeht; Curtius, Darapsky und Müller konnten die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigen und sie dahin erweitern, daß Pseudodiazoacetamid mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak äußerst leicht schon in der Kälte Bisdiazooacetamid liefert²⁾. Überraschender Weise erfolgt der entsprechende Übergang aus der Pseudo- in die Bis-Reihe bei dem Kaliumsalz der Säure bedeutend schwerer, so daß es trotz vielfacher Versuche lange Zeit durchaus nicht gelingen wollte, Bisdiazooessigsäure daraus zu erhalten. Die Umwandlung gelingt nämlich nur bei ganz bestimmter Konzentration der angewandten Kalilauge, da verdünnte Laugen überhaupt nicht einwirken, ganz konzentriertes Kali aber das Molekül unter Ammoniakentwicklung völlig zerstört.

Die Polymerisation von diazoessigsäurem Salz zu bisdiazooessigsäurem Salz durch konzentrierte Alkalien haben bereits Hantzsch und Lehmann³⁾ nachgewiesen; wie sich aus Obigem ergibt, erfolgt sie aber in zwei Phasen, indem zunächst pseudodiazoessigsäures Salz entsteht und erst aus diesem bisdiazooessigsäures Salz hervorgeht:



Da es, wie oben erwähnt, längere Zeit nicht gelingen wollte, aus pseudodiazoessigsäurem Kalium Bisdiazooessigsäure zu erhalten, versuchte ich, die Anwesenheit eines Hydrotetrazinringes in dem vorliegenden Salze durch die Überführung in die entsprechende, bereits bekannte Tetrazin-dicarbonssäure⁴⁾ festzustellen. Läßt man in ähnlicher Weise, wie bei der Bisdiazooessigsäure⁵⁾, salpetrige Säure auf pseudodiazoessigsäures Kalium in wäßriger Lösung einwirken, so entsteht eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit, aus der aber das erwartete tetrazindicarbonsaure Kalium nicht isoliert werden kann. Hantzsch

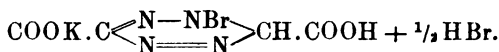
¹⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 598 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 3414 [1906].

³⁾ Diese Berichte **34**, 2522 [1901].

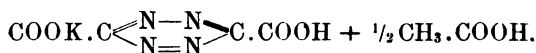
⁴⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3418 [1906].

⁵⁾ Ebenda 3434; ferner diese Berichte **40**, 1184 [1907].

und Lehmann¹⁾ haben gezeigt, daß Bisdiazooessigsäure außer durch salpetrige Säure auch durch andere Oxydationsmittel, wie Chlor oder Brom in Bisazoxyessigsäure (Tetrazindicarbonsäure) übergeführt werden kann. Ich versuchte darum, Pseudodiazooessigsäure mit Hilfe von Brom zu Tetrazindicarbonsäure zu oxydieren. Auf Zusatz von Brom zu einer wäßrigen Lösung von pseudodiazooessigsäurem Kalium scheidet sich sofort unter lebhafter Gasentwicklung eine dunkelrote Substanz ab, die beim Auswaschen mit Wasser und Alkohol eine ziegelrote Färbung annimmt. Die so gewonnene Verbindung enthält nach der Analyse auf 1 Atom Kalium 4 Atome Stickstoff und 1½ Atome Brom. Das Salz ist in Wasser nur wenig löslich unter teilweiser Zersetzung: Abspaltung von Bromwasserstoff. Von Kaliumacetatlösung dagegen wird es spielend aufgenommen unter Bildung einer carminrot gefärbten Flüssigkeit, wobei gleichfalls Bromwasserstoff entweicht. Die so erhaltene Lösung enthält tetrazindicarbonsaures Kalium, das sich auf Zusatz von Alkohol als purpurroter Niederschlag abscheidet, und liefert beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine aus carminroten, seidenglänzenden Blättchen bestehende Fällung reiner Tetrazindicarbonsäure²⁾. Aus diesem Verhalten und aus den Analysen ergibt sich für die Verbindung folgende Formel als wahrscheinlichster Ausdruck:



Als saures Kaliumsalz einer Monobrom-dihydrötetrazindicarbonsäure ist die Substanz gleich den sauren Kaliumsalzen der Bis- und Pseudodiazooessigsäure in Wasser schwer löslich, dagegen leicht in Kaliumacetatlösung, wobei wahrscheinlich zunächst das neutrale Salz entsteht, das beim Erwärmen der Lösung intramolekular Bromwasserstoff abspaltet und in tetrazindicarbonsaures Kalium übergeht. Auffallend erscheint bei obigem Salz der Gehalt von ½ Mol. Bromwasserstoff, dessen Entfernung nur unter gleichzeitiger Umwandlung in tetrazindicarbonsaures Salz gelingt; indessen erhält man bei der Einwirkung von Eisessig auf tetrazindicarbonsaures Kalium eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung. Auf Zusatz von Eisessig zu einer konzentrierten Lösung von tetrazindicarbonsaurem Kalium scheidet sich nämlich ein ziegelroter Niederschlag ab von der Formel:

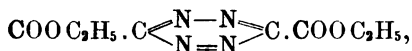


Das entstandene saure Salz enthält also gleichfalls ½ Mol. Krytallsäure, welche letztere beim Erhitzen ohne weitere Zersetzung des

¹⁾ Diese Berichte 33, 3674 [1900].

²⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 3435 [1906].

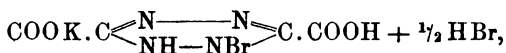
Salzes entweicht und so durch Gewichtsabnahme unmittelbar bestimmt werden konnte. Das hinterbleibende, essigsäurefreie, violettrote, saure tetrazindicarbonsäure Kalium wurde in das neutrale Salz bzw. Tetrazindicarbonsäure zurückverwandelt. Bei dieser Gelegenheit sei auch der prächtig krystallisierende, violettrote Tetrazindicarbonsäureäthylester,



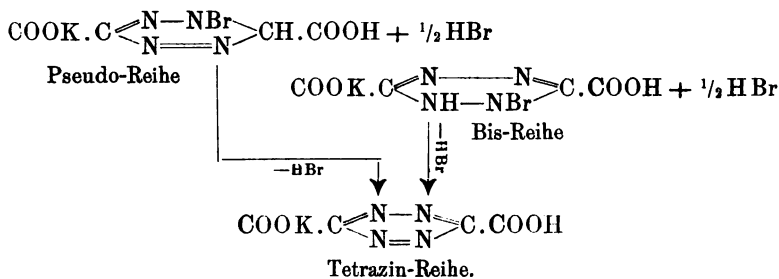
erwähnt, der durch Oxydation von Bisdiazoessigester in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure leicht gewonnen werden kann.

Wie zu erwarten, liefert auch das Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure mit Brom die gleiche Verbindung wie das Dikaliumsalz.

Auch die Einwirkung von Brom auf bisdiazoessigsäures Kalium führte zu einem rot gefärbten, bromhaltigen, sauren Kaliumsalz, das sich sowohl durch die Analyse, wie durch sein Verhalten als völlig identisch erwies mit der aus pseudodiazoessigsäurem Salz erhaltenen Verbindung. Ihre Entstehung aus Bisdiazoessigsäure spricht für die Zugehörigkeit zur Bis-Reihe im Sinne der Formel

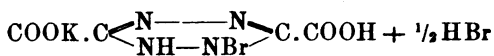


aus der gleichfalls unter intramolekularer Abspaltung von Brom wasserstoff Tetrazindicarbonsäure hervorgehen kann:

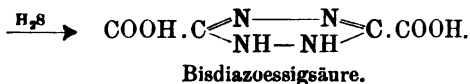


Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln kann experimentell nicht getroffen werden, wenn auch in Anbetracht des bei anderen Reaktionen beobachteten Übergangs der Pseudo- in die Bis-Reihe unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms die Auffassung der erhaltenen Verbindung als Derivat der Bisdiazoessigsäure die wahrscheinlichere ist. Im Einklang damit steht ihr Verhalten bei der Reduktion; während schweflige Säure unter Bromwasserstoff-Abspaltung Tetrazindicarbonsäure erzeugt, führt Schwefelwasserstoff die

Einwirkungsprodukte von Brom auf pseudo- und bisdiazooessigsäures Kalium in gleicher Weise in Bisdiazooessigsäure über:



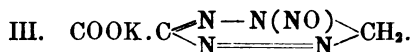
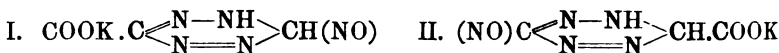
Monobrom-dihydrotetrazindicarbonsaures Kalium



Ein besonders bemerkenswertes Ergebnis lieferte die nähere Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Pseudodiazooessigsäure. Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von pseudodiazooessigsäurem Kalium Kaliumnitritlösung und säuert darauf unter guter Kühlung mit Eisessig an, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure, während sich zugleich ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag von feurig gelber Farbe abscheidet. Die erhaltene Verbindung erwies sich bei der Analyse als das Kaliumsalz der Monocarbonsäure eines Nitroso-dihydrotetrazins.

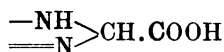
Es wird somit bei dieser Reaktion unter gleichzeitigem Eintritt einer Nitrosogruppe eine Carboxylgruppe als Kohlensäure abgespalten.

Für das so entstehende nitroso-dihydrotetrazin-mono-carbonsaure Kalium kommen zunächst 3 Formeln in Betracht:

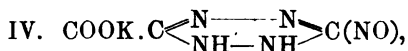


Nach den Formeln I und II ist die Nitrosogruppe an Kohlenstoff gebunden an Stelle des verdrängten Carboxyls, während nach Formel III die Imidogruppe der Pseudodiazooessigsäure mit der salpetrigen Säure in Reaktion tritt. Da Pseudodiazooacetamid, in dem beide Carboxylgruppen festgelegt sind, keine Nitrosoverbindung liefert, sondern durch salpetrige Säure sofort zu Tetrazindicarbonsäureamid oxydiert wird, und da Bisdiazooessigsäure trotz des Vorhandenseins von 2 freien Carboxyl- und Imidogruppen ein gleiches Verhalten zeigt, so kommt Formel III mit an Stickstoff gebundener Nitrosogruppe nicht weiter in Betracht. Formel II wird dadurch ausgeschlossen, daß nur Pseudo-, nicht aber Bisdiazooessigsäure zur Bildung einer Nitrosomonocarbonsäure befähigt ist, obwohl die darnach in Reaktion tretende Molekülhälfte $\text{COOH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \\ \text{N} \text{=} \end{array}$ in der Bisdiazooessigsäure gleichfalls enthalten ist. Es bleibt somit nur noch Formel I übrig, nach

welcher die salpetrige Säure die Carboxylgruppe der anderen, für Pseudodiazoessigsäure charakteristischen Molekülhälfte



verdrängt. Zwar sollte man in diesem Falle eigentlich die Entstehung einer Isonitrosoverbindung $\text{COOK.C} \begin{array}{c} \text{N—NH} \\ \text{N} \end{array} \text{ > C : N.OH}$ erwarten, die in ihrer Konstitution dem Isonitroso-amido-dihydrötetrazin¹⁾ entsprechen würde; in Wirklichkeit aber zeigt die Verbindung das Verhalten eines echten Nitrosokörpers, indem sie äußerst leicht die Nitrosogruppe in Form von salpetriger Säure wieder abgibt. Dieses Verhalten läßt noch eine IV. Formel als möglich erscheinen, die sich an Stelle von einer C,N-Dihydro- von einer N-Dihydrötetrazincarbon-säure ableitet,



welch letztere nach dem Folgenden durch Reduktion daraus hervor- geht und mit salpetriger Säure obige Nitrosoverbindung wieder zu- rückliefert.

Aus obiger Formel I für nitrosodihydrötetrazincarbon-saures Ka- lium ergibt sich zugleich für das Monokaliumsalz der Pseudodiazo- essigsäure folgende Konstitution: $\text{COOK.C} \begin{array}{c} \text{N—NH} \\ \text{N} \end{array} \text{ > CH.COOH.}$

Nitrosodihydrötetrazincarbon-saures Kalium löst sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Aufbrausen zu einer carmin- roten Flüssigkeit. Dabei wird jedenfalls zunächst die Nitrosogruppe als salpetrige Säure wieder abgespalten, welch letztere sofort die Di- hydrosäure zu Tetrazinmonocarbon-säure oxydiert, wenn es auch nicht gelang, diese als Kaliumsalz hierbei zu isolieren.

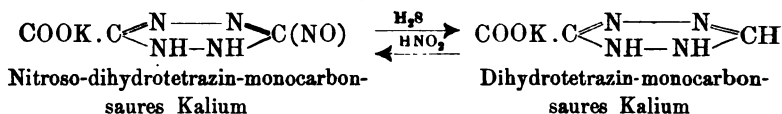
In Kaliumacetatlösung ist nitroso-dihydrötetrazin-monocarbon-saures Kalium unlöslich im Gegensatz zu den früher beschriebenen sauren Kaliumsalzen der Monobromdihydrötetrazin- und Tetrazindicarbon-säure.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Nitrosoverbindung beobachtet man ein herrliches Farbenspiel, das an die Liebermann- sche Reaktion erinnert: Unter lebhafter Erwärmung und geringer Gas- entwicklung entsteht zunächst eine tief bordeauxrote Lösung, die auf Zusatz von Wasser oder Alkohol momentan wieder entfärbt wird. Mit konzentrierter Kalilauge wird die rote Lösung in der Kälte sma- ragdgrün, beim Erwärmen damit schlägt die Farbe in ein pracht- volles, beständiges Blau um.

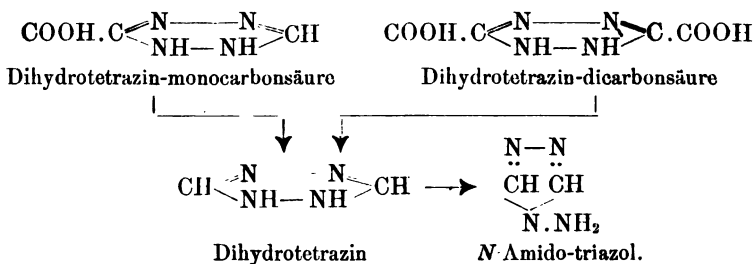
¹⁾ Wieland und Bauer, diese Berichte 40, 1683, 1686 [1907].

Die Bildung des schwer löslichen nitroso-dihydrötetrazin-monocarbonsauren Kaliums ist für Pseudodiazoessigsäure besonders charakteristisch und bildet ein wertvolles Erkennungsmittel für dieselbe.

Wie beim Erwärmen mit Wasser, so spaltet nitroso-dihydrötetrazin-monocarbonsaures Kalium auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff die Nitrosogruppe ab. Die so entstehende rote Flüssigkeit wird aber bald hellgelb, indem das zunächst gebildete tetrazinmonocarbonsaure Kalium zu dihydrötetrazinmonocarbonsaurem Kalium reduziert wird, eine Reaktion, die völlig dem früher gefundenen Übergang der Tetrazindicarbonsäure in die entsprechende *N*-Dihydrötetrazindicarbonsäure, die Bisdiazoessigsäure, entspricht¹⁾. *N*-Dihydrötetrazinmonocarbonsaures Kalium, ein gelbes, in Wasser spielend lösliches Salz, wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure in das obige Nitrososalz wieder zurückverwandelt:

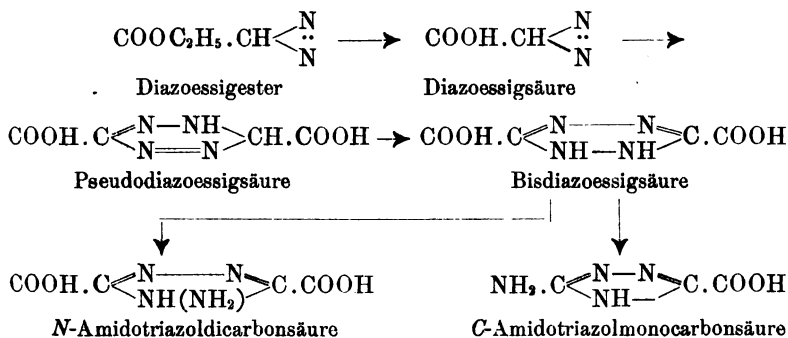


Die konzentrierte wäßrige Lösung des dihydrötetrazinmonocarbonsauren Kaliums scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure die freie *N*-Dihydrötetrazin-monocarbonsäure ab in Form gelber, perlmutterglänzender Blättchen. Diese stellt die der Bisdiazoessigsäure entsprechende Monocarbonsäure dar und liefert im Gegensatz zur Pseudo-Reihe bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, sondern nur Hydrazin. Bei der Oxydation entsteht die für die Tetrazin-Reihe charakteristische Rotfärbung — ein Beweis für die Anwesenheit des 6-gliedrigen Dihydrötetrazinringes. Beim Erwärmen wird endlich Dihydrötetrazinmonocarbonsäure gleich der Dicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) unter Abspaltung von Kohlensäure und spontaner Umlagerung des zunächst entstehenden Dihydrötetrazins in *N*-Amido-triazol verwandelt:



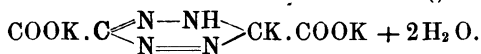
¹⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **33**, 3674 [1900].

Aus vorstehender Untersuchung ergibt sich im Zusammenhang mit den früheren Arbeiten von Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ die nachstehende interessante Stufenfolge der Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien. Bei gelinder Einwirkung bildet sich zunächst durch einfache Verseifung gewöhnliches diazoessigsäures Salz, das mit Säuren, wie Diazoessigester, seinen Gesamtstickstoff gasförmig abgibt. Bei weiterer Einwirkung erfolgt Polymerisation zu pseudodiazoessigsäurem Alkali, das nur die Hälfte seines Stickstoffs als Gas, die andere Hälfte dagegen als Hydrazin abspaltet. Dieses wird durch Erwärmen mit Alkali in bisdiazoessigsäures Salz übergeführt, welches letzteres nunmehr bei der Hydrolyse allen Stickstoff ohne jede Stickstoffentwicklung als Hydrazin abgibt. Durch lange fortgesetzte Einwirkung stärksten Alkalis wird der 6-gliedrige Dihydotetrazinring der Bisdiazoessigsäure in den 5-gliedrigen Triazolring übergeführt, wobei nebeneinander *N*-Amidotriazol-dicarbonensäure und unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure *C*-Amidotriazolmonocarbonensäure entstehen:



Experimentelles.

Trikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure,



I. Aus Diazoessigester und konzentrierter Kalilauge.

30 g Diazoessigsäureäthylester werden in 100 ccm einer auf -10° abgekühlten reinen Kalilauge (1 : 1) unter starkem Turbinieren tropfenweise eingetragen. Die gelbbraune Mischung trübt sich allmählich unter Abscheidung eines gleichgefärbten Niederschlags, der sich nach etwa 7-stündigem Rühren derart vermehrt, daß der gesamte Gefäßinhalt beinahe völlig erstarrt. Das erhaltene Salz wird darauf durch

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 815 [1907]

Absaugen auf einem Filterstein von der stark alkalischen Mutterlauge getrennt und mit Alkohol ausgewaschen (Ausbeute 31 g). Zur weiteren Reinigung wird es in wenig kaltem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder abgeschieden.

Nach der Analyse enthält das Salz 2 Mol. Krystallwasser.

0.2500 g Sbst.: 37.2 ccm N (22°, 754 mm). — 0.2481 g Sbst.: 36.6 ccm N (18°, 760 mm).

0.5368 g Sbst.: 0.4551 g K_2SO_4 . — 0.5247 g Sbst.: 0.4445 g K_2SO_4 . — 0.6268 g Sbst.: 0.5206 g K_2SO_4 . — 0.9490 g Sbst.: 0.7913 g K_2SO_4 . — 0.6596 g Sbst.: 0.5430 g K_2SO_4 .

$C_4HO_4N_4K_3 + 2H_2O$ (322)

Ber. N 17.39, K 36.34.

Gef. » 16.72, 17.04, » 38.07, 38.04, 37.3, 37.44, 36.97.

Das Trikaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure ist hellgelb, färbt sich aber am Lichte nach einiger Zeit bräunlich gelb; in Wasser ist es spielend löslich zu einer braunroten Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion.

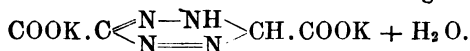
II. Aus Diazooessigester und alkoholischem Kali.

Eine Mischung von 112 g reiner Kalilauge (1 : 1) und 100 ccm 95-prozentigen Alkohols wird unter Eiskühlung und starkem Turbinieren auf einmal mit 38 g Diazooessigester versetzt. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung eines feinen, hellgelben Niederschlags von pseudodiazooessigsäurem Kalium. Nach einstündigem Rühren wird das Gemisch mit 1 l Alkohol verdünnt, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2022 g Sbst.: 30.5 ccm N (18°, 756 mm).

$C_4HO_4N_4K_3 + 2H_2O$ (322). Ber. N 17.39. Gef. N 17.33.

Dikaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure,



30 g rohes Trikaliumsalz werden in 200 ccm eiskalter Essigsäure (1 : 1) unter heftigem Umrühren gelöst, filtriert und das Filtrat mit 1½ l Alkohol versetzt. Der hierbei entstehende zitronengelbe Niederschlag des Dikaliumsalzes wird abgesaugt, nochmals aus verdünnter essigsaurer Lösung mit Alkohol gefällt und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der ersten Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, wobei natürlich ein Teil des Kohlenstoffs als kohlen-saures Kalium zurückblieb; bei der zweiten Analyse bediente

ich mich darum einer Mischung von Kaliumbichromat und fein zerriebenen Seesandes an Stelle des Kupferoxyds.

0.1999 g Sbst.: 0.1010 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 0.1268 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

0.2056 g Sbst.: 37.7 ccm N (21°, 746 mm). — 0.2998 g Sbst.: 55.2 ccm N (24°, 749 mm). — 0.1975 g Sbst.: 36.4 ccm N (21°, 747 mm).

0.2065 g Sbst.: 37.8 ccm N (21°, 752 mm). — 0.1786 g Sbst.: 32.9 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1080 g Sbst.: 20.0 ccm N (19°, 760 mm).

0.1424 g Sbst.: 25.5 ccm N (20°, 761 mm). — 0.2038 g Sbst.: 38.1 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1585 g Sbst.: 27.95 ccm N (19.5°, 767 mm).

0.5583 g Sbst.: 0.3556 g K₂SO₄. — 0.6076 g Sbst.: 0.3849 g K₂SO₄. — 0.4892 g Sbst.: 0.3120 g K₂SO₄. — 0.9970 g Sbst.: 0.6370 g K₂SO₄.

C₄H₂O₄N₄K₂ + H₂O (266). Ber. C 18.04, H 1.90,
Gef. » 18.23, 17.96, » 2.18, 2.24,

Ber. N 21.04,

Gef. » 20.48, 20.34, 20.61, 20.62, 21.25, 21.29, 20.51, 21.40, 20.42,

Ber. K 29.32.

Gef. » 28.60, 28.44, 28.64, 28.69.

Das Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure ist schon in kaltem Wasser spielend löslich; die gelbe Flüssigkeit zeigt schwach saure Reaktion und entwickelt beim Erwärmen, auf Zusatz von Mineralsäuren schon in der Kälte Stickstoff. In der Lösung läßt sich darnach mit Benzaldehyd Hydrazin und mit Phenylhydrazin Glyoxylsäure nachweisen. Auf Zusatz von Silbernitrat und von Bleiessig erhält man schön gelbe Niederschläge des schwerlöslichen Silber- bzw. Bleisalzes. Beide Salze entsprechen nach der Analyse annähernd in ihrer Zusammensetzung dem Trikaliumsalz.

Silbersalz: 0.7775 g Sbst.: 0.6453 g AgCl.

C₄HO₄N₄Ag₃ (493). Ber. Ag 65.61. Gef. Ag 62.47.

Bleisalz: 0.2857 g Sbst.: 25.4 ccm N (23°, 756 mm). — 0.7480 g Sbst.: 0.6712 g PbSO₄. — 0.3752 g Sbst.: 0.3363 g PbSO₄.

C₈H₂O₈N₈Pb₂ (959). Ber. N 11.4, Pb 64.50.

Gef. » 9.96, » 61.28, 61.21.

Ammoniak vermag sich an das Dikaliumsalz anzulagern unter Bildung eines Kalium-ammonium-Doppelsalzes. Eine Lösung von 10.5 g Dikaliumsalz in 120 ccm Eiswasser wird unter guter Kühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Der erhaltene gelbe, krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, zuerst mit konzentriertem Ammoniak, sodann mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 8 g.

Nach der Analyse enthält das Kaliumammoniumsalz gleich dem Dikaliumsalz 1 Mol. Krystallwasser.

0.2543 g Sbst.: 54.5 ccm N (17°, 744 mm). — 0.2519 g Sbst.: 52.7 ccm N (17.5°, 764 mm). — 0.1415 g Sbst.: 29.8 ccm N (18°, 762 mm).

0.6095 g Sbst.: 0.3535 g K_2SO_4 . — 0.4330 g Sbst.: 0.2490 g K_2SO_4 .

$C_4H_5O_4N_5K_2 + H_2O$ (283). Ber. N 24.73, K 27.50.

Gef. » 24.34, 24.35, 24.40, » 26.04, 25.82.

Pseudodiazoesigsäures Kalium-ammonium bildet gelbe, harte Krystallblättchen ohne scharfe, geradlinige Begrenzung; dieselben zeigen zwischen gekreuzten Nicols lebhaftige Doppelbrechung. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und entwickelt mit Alkalien sofort Ammoniak.

Spaltung in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäure.

Das Dikaliumsalz der Pseudodiazoesigsäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Zur Bestimmung des dabei entweichenden Stickstoffs bediente ich mich des folgenden Apparates: Ein kleines Rundkölbchen, das die zur Zersetzung bestimmte Menge Substanz enthält, wird durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; in der einen Bohrung befindet sich ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein schräg aufwärts gerichtetes seitliches Ansatzstück mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat nach Kreuzler verbunden ist; durch die andere Bohrung führt das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, der mit seinem oberen Ende an ein Schiffisches Azotometer angeschlossen ist. Nachdem zunächst die im Apparat befindliche Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, bläst man durch den Tropftrichter die zur Zersetzung erforderliche Menge Schwefelsäure (etwa 20 ccm verdünnte Säure vom spec. Gew. 1.22) ein, erwärmt darauf bis zum Aufhören der Gasentwicklung und treibt schließlich den noch im Apparat zurückgebliebenen Stickstoff durch Kohlensäure völlig in das Azotometer über.

0.5025 g Sbst.: 44.6 ccm N (18°, 741 mm). — 0.8789 g Sbst.: 69.0 ccm N (21.5°, 748 mm). — 0.5124 g Sbst.: 45.0 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_4H_2O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. N₂ 10.52.

Gef. » 9.99, 8.77, 9.98.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurde das Salz mit der gleichen verdünnten Schwefelsäure bis eben zum Kochen erhitzt, die Lösung darauf mit Wasser verdünnt, mit Benzaldehyd geschüttelt und das abgeschiedene Benzalazin auf gewogenem Filter gesammelt.

1.1410 g Sbst.: 0.8656 g Benzalazin. — 0.8530 g Sbst.: 0.6461 g Benzalazin.

$C_4H_2O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. N₂ 10.52.

Gef. » 10.20, 10.20.

Zur Bestimmung der Glyoxylsäure wurde die Substanz in gleicher Weise wie zur Bestimmung des Hydrazins mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die mit Wasser verdünnte Lösung mit einer konzentrierten Lösung von überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin bis zur völligen Abscheidung des gebildeten Phenylhydrazons mehrere Stunden stehen gelassen. Die erhal-

tenen Zahlen weichen zwar beträchtlich von den berechneten ab, zeigen aber gleichwohl, daß 1 Mol. Salz 2 Mol. Glyoxylsäure liefert.

0.6679 g Sbst.: 0.6001 g Glyoxylsäure-phenylhydrazon. — 0.7585 g Sbst.: 0.7030 g Glyoxylsäure-phenylhydrazon.

$C_4H_2O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. Glyoxylsäure 55.6.

Gef. » 40.55, 41.78.

Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure,



Wenn man bei der Darstellung des oben beschriebenen Dikaliumsalzes derart verfährt, daß das rohe Trikaliumsalz zunächst in Eiswasser gelöst und diese Lösung darauf unter Rühren und Eiskühlung in Eisessig eingetragen wird, so erhält man nach dem Ausfällen mit Alkohol eine Substanz, die sich zum Teil in Wasser wie auch in Eisessig erheblich schwerer löst, wie das reine Dikaliumsalz. Da letzteres in kaltem Eisessig löslich ist, behandelte ich zur Entfernung des vorhandenen Dikaliumsalzes das gewonnene Produkt zunächst mit Eisessig. Nach dem Auswaschen mit wenig Wasser und Alkohol wurde eine Substanz von schön feurig gelber Farbe erhalten, die sich bei der Analyse als das Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure erwies.

Das Salz ist in Wasser nur mäßig löslich mit rein gelber Farbe zu einer Flüssigkeit von stark saurer Reaktion; in Eisessig ist dasselbe völlig unlöslich, erfährt aber beim Übergießen damit unter Gasentwicklung geringe Zersetzung, die es erklärt, daß die Analysen keine genauen Zahlen ergaben.

0.1657 g Sbst.: 36.75 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1381 g Sbst.: 31.2 ccm N (20°, 762.5 mm). — 0.1791 g Sbst.: 40.3 ccm N (18°, 749 mm).

0.4833 g Sbst.: 0.1956 g K_2SO_4 .

$C_4H_3O_4N_4K$ (210). Ber. N 26.66,

K 18.57.

Gef. » 25.63, 25.93, 25.61, » 18 17.

Die gleiche Verbindung läßt sich auch aus dem Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure folgendermaßen darstellen: Zu einer eiskalten Lösung von 3 g Dikaliumsalz in 6 ccm Wasser werden 20 ccm Eisessig hinzugefügt; schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines gelben Niederschlags von Monokaliumsalz. Dieser wird nach 1-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt, der Reihe nach mit Eisessig, Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2 g.

Das so gewonnene Salz enthält den Analysen zufolge wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser.

0.1553 g Sbst.: 33.6 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1549 g Sbst.: 33.5 ccm N (19°, 756 mm).

0.4431 g Sbst.: 0.1804 g K_2SO_4 .

$C_4H_3O_4N_4K + H_2O$ (228). Ber. N 24.56, K 17.10.
Gef. » 24.68, 24.67, » 18.28.

Mit überschüssiger Kaliumacetatlösung wird das Monokalium- in das Dikaliumsalz zurückverwandelt: Versetzt man 2 g Monosalz, die in 20 ccm Eiswasser suspendiert sind, mit 20 ccm Kaliumacetatlösung (1 : 1), so erhält man sofort eine klare, dunkelgelbe Lösung, die beim Vermischen mit Alkohol einen gelben Niederschlag abscheidet. Letzterer wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 2.1 g. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Dikaliumsalzes, womit auch die Eigenschaften der erhaltenen Verbindung — ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser und Eisessig — übereinstimmen.

0.1978 g Sbst.: 35.6 ccm N (17.5°, 766 mm). — 0.3288 g Sbst.: 0.2205 g K_2SO_4 .

$C_4H_2O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. N 21.04, K 29.32.
Gef. » 21.01, » 30.01.

Versuch zur Darstellung freier Pseudodiazoessigsäure.

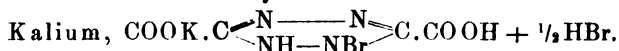
Pseudodiazoessigsäures Blei wurde in Wasser suspendiert und unter Kühlung mit Eis Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefelblei war schwach gelb gefärbt; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren trat unter Stickstoffentwicklung rasch völlige Entfärbung ein. In der sauren Lösung ließen sich darnach Hydrazin und Glyoxylsäure nachweisen. Die gelbe Lösung enthielt somit in der Tat die gesuchte freie Pseudodiazoessigsäure; da aber schon die ursprüngliche Lösung ohne Säurezusatz mit Benzaldehyd in reichlicher Menge Benzalazin lieferte und somit von vornherein Hydrazinsalz enthielt, so ist darin bereits ein Gemenge von Pseudodiazoessigsäure und ihrer Spaltungsprodukte vorhanden.

Umwandlung von pseudodiazoessigsäurem Kalium in bisdiazooessigsäures Kalium.

1 g Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure wurde mit 15 ccm Kalilauge (1 : 1) unter starkem Rühren ca. 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die Masse vermehrt sich dabei scheinbar, indem das anfangs körnige Salz eine mehr lockere Beschaffenheit annimmt. Die überschüssige Lauge wurde durch Ausgießen auf Ton entfernt, das zurückbleibende Salz mit Alkohol ausgewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten fiel reines bisdiazooessigsäures Kalium aus in schönen,

gelben Nadeln. Letztere wurden zur weiteren Charakterisierung in Bisdiazoessigsäure übergeführt. Die wäßrige Lösung gab mit Schwefelsäure sofort schöne, gelbe, glänzende Blättchen, die bei 149–155° schmolzen und beim Betupfen mit Salpetersäure sich sofort rot färbten.

Saures monobrom-dihydrotetrazin-dicarbonsaures



I. Aus dem Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure.

3.2 g Dikaliumsalz werden in 25 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung allmählich 3 ccm Brom hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch rotbraun unter Abscheidung eines dunkelroten Niederschlags, während zugleich in Folge völliger Zersetzung neben viel Stickstoff auch geringe Mengen Kohlensäure entweichen. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen wird die Substanz abgesaugt und mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 3.2 g.

0.2066 g Sbst.: 30.9 ccm N (18.5°, 766 mm). — 0.3280 g Sbst.: 0.0863 g K_2SO_4 . — 0.3006 g Sbst.: 0.2521 g AgBr (Carius). — 0.3161 g Sbst.: 0.2666 g AgBr (Carius).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{KBr} + \frac{1}{2} \text{HBr}$ (329.5). Ber. N 17.00, K 11.83, Br 36.4.

Gef. » 17.37, » 11.54, » 35.69, 35.89.

Das Salz hat eine schöne, ziegelrote Farbe und ist in Wasser so gut wie unlöslich. Beim Stehen mit Wasser tritt geringe Gasentwicklung ein; die Mischung riecht zugleich nach Bromwasserstoff. In Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt das Salz große Mengen von Bromwasserstoff neben freiem Brom.

II. Aus dem Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure.

Eine Suspension von 3 g Monokaliumsalz in 20 ccm Wasser wird unter guter Kühlung nach und nach mit 3 ccm Brom versetzt; die ausgeschiedene braunrote Substanz wird wie unter I. behandelt. Ausbeute 3.6 g.

0.2119 g Sbst.: 31.3 ccm N (18°, 767 mm). — 0.3328 g Sbst.: 0.0874 g K_2SO_4 . — 0.4133 g Sbst.: 0.3548 g AgBr (Carius).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{KBr} + \frac{1}{2} \text{HBr}$ (329.5). Ber. N 17.00, K 11.83, Br 36.4.

Gef. » 17.21, » 11.79, » 36.53.

Die Verbindung ist in jeder Weise identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Brom auf das Dikaliumsalz.

III. Aus bisdiazoessigsäurem Kalium.

5 g feingepulvertes bisdiazoessigsäures Kalium werden mit 100 ccm Wasser übergossen und unter guter Kühlung 3 ccm Brom tropfenweise zugegeben. Dabei findet nur geringe Gasentwicklung statt. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen wird der abgeschiedene braunrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 6.5 g.

0.5324 g Sbst.: 0.1464 g K_2SO_4 . — 0.5268 g Sbst.: 0.4330 g AgBr.

$C_4H_2O_4N_4KBr + \frac{1}{2}HBr$ (329.5). Ber. K 11.83, Br 36.4.

Gef. » 12.38, » 34.97.

Die Substanz zeigt das gleiche Verhalten, wie die unter I. und II. beschriebenen Verbindungen.

Umwandlung von saurem monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saurem Kalium in Bisdiazoesigsäure.

Schüttelt man saures monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saures Kalium mit-Schwefelwasserstoff-Wasser, so erfolgt rasch Reduktion unter Schwefelabscheidung. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen zur Entfernung des Schwefels zuerst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol ausgewaschen, in Kaliumacetatlösung aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die so erhaltenen feinen, gelben Nadeln erwiesen sich durch ihren Schmp. 149–155° und ihre übrigen Eigenschaften als Bisdiazoesigsäure.

Umwandlung von saurem monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saurem Kalium in Tetrazin-dicarbon-säure.

7 g saures monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saures Kalium werden mit 50 ccm Wasser übergossen und 12 ccm Kaliumacetatlösung (1:2) hinzugefügt. Das Salz geht unter geringem Aufbrausen rasch völlig in Lösung.

Die eine Hälfte der Flüssigkeit liefert mit viel Alkohol einen prächtig violettroten Niederschlag, der zur Reinigung nochmals aus wäßriger Lösung mit Alkohol umgefällt wurde. Erhalten 3.4 g. Nach der Analyse stellt die Substanz das seither noch nicht beschriebene tetrazin-dicarbon-saure Kalium dar.

0.2293 g Sbst.: 45.0 ccm N (18°, 765 mm). — 0.3216 g Sbst.: 0.2255 g K_2SO_4 .

$C_4O_4N_4K_2$ (246). Ber. N 22.81, K 31.70.

Gef. » 22.82, » 31.49.

Die andere Hälfte der Lösung wird unter Kühlung mit Eis mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach wenig Augenblicken beginnt die Abscheidung carminroter Nadelchen von Tetrazin-dicarbon-säure. Der Niederschlag wird nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser und wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.4 g.

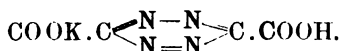
0.1180 g Sbst.: 33.3 ccm N (18°, 764 mm).

$C_2H_2O_4N_4$ (146). Ber. N 32.94. Gef. N 32.77.

Zur weiteren Identifizierung wurde die erhaltene Tetrazindicarbon-säure in Tetrazin übergeführt.

Die obigen Umwandlungen von monobrom-dihydrötetrazin-dicarbon-saurem Kalium in Bisdiazooessigsäure bezw. Tetrazindicarbon-säure wurden sowohl mit den aus pseudo- wie aus bisdiazooessigsäurem Salz erhaltenen Bromprodukten durchgeführt.

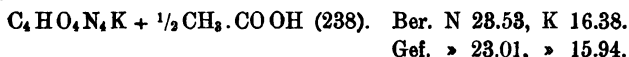
Saures tetrazin-dicarbon-saures Kalium,



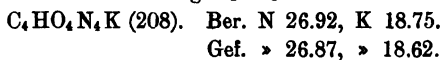
Eine Lösung von 4 g tetrazindicarbon-saurem Kalium, das nach dem früher¹⁾ für das Natriumsalz angegebenen Verfahren aus Bisdiazooessigsäure gewonnen war, in 25 ccm Wasser wird unter guter Kühlung mit 20 ccm Eisessig versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt sich aus der tiefroten Flüssigkeit ein ziegelroter Niederschlag abzuschcheiden, der nach einstündigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Seine Menge betrug 3 g.

Das so gewonnene, orange- bis ziegelrote saure Salz enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Eisessig, das beim Erwärmen auf 90° entweicht; das zurückbleibende essigsäurefreie Salz besitzt eine schön carminrote Farbe.

0.2038 g Sbst.: 40.5 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2910 g Sbst.: 0.1033 g K_2SO_4 .

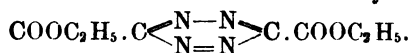


0.1546 g des essigsäurefreien Salzes: 36.5 ccm N (18°, 749 mm). — 0.2416 g des essigsäurefreien Salzes: 0.1002 g K_2SO_4 .



Saures tetrazindicarbon-saures Kalium ist in Wasser recht schwer löslich, dagegen leicht in Kaliumacetatlösung. Aus dieser Lösung scheidet verdünnte Schwefelsäure freie Tetrazindicarbon-säure ab.

Tetrazin-dicarbon-säure-diäthylester,



1.2 g Bisdiazooessigeste²⁾ wurden in 25 ccm Äther gelöst und unter guter Kühlung gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Die anfangs gelbrote Flüssigkeit färbt sich dabei tief violettrot; beim Verdunsten des Äthers an der Luft scheidet sich der entstandene Tetrazindicarbon-säurediäthylester in langen, purpurgefärbten Säulen ab, die bei 105—106° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 1184 [1907].

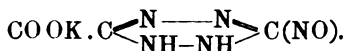
²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 540 [1888].

0.1359 g Sbst.: 29.9 ccm N (21°, 749 mm).

$C_8H_{10}O_4N_4$ (226). Ber. N 24.77. Gef. N 24.67.

Der Ester ist sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, in Wasser unlöslich. Beim Erwärmen mit Säuren tritt, wie bei der freien Tetrazindicarbonsäure ¹⁾, Zersetzung ein unter Entfärbung und Gasentwicklung.

Nitroso-dihydropseudotetrazin-monocarbonsaures Kalium,



Zu einer Lösung von 5.32 g Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure in 15 ccm Wasser wird eine Lösung von 3.4 g Kaliumnitrit in 6.8 ccm Wasser und darauf unter guter Kühlung 4 ccm Eisessig hinzugefügt. Die Mischung entwickelt unter Aufschäumen lebhaft Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde, während sich zugleich eine schön gelb gefärbte Substanz abzuscheiden beginnt. Der Niederschlag wird nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser und darauf mehrmals mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2.7 g.

0.2251 g Sbst.: 0.1550 g CO_2 , 0.0802 g H_2O . — 0.1680 g Sbst.: 0.1158 g CO_2 , 0.0227 g H_2O . — 0.2020 g Sbst.: 58.7 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1704 g Sbst.: 51.7 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1573 g Sbst.: 47.0 ccm N (12.5°, 764 mm). — 0.1577 g Sbst.: 47.6 ccm N (20°, 762.5 mm). — 0.2404 g Sbst.: 0.1061 g K_2SO_4 . — 0.4054 g Sbst.: 0.1780 g K_2SO_4 .

$C_3H_3O_3N_5K$ (195).

Ber. C 18.46, H 1.02, N 85.90, K 20.0.
Gef. » 18.78, 18.80, » 1.50, 1.51, » 33.64, 35.07, 35.73, 34.64, » 19.82, 19.71.

Nitroso-dihydropseudotetrazin-monocarbonsaures Kalium besitzt eine feurig gelbe Farbe und schmilzt gegen 170° unter lebhafter Gasentwicklung; die anfangs braune Schmelze färbt sich bei stärkerem Erhitzen wieder hellgelb. Das Salz ist beim Aufbewahren wenig beständig und färbt sich nach einigen Stunden unter Entwicklung roter Dämpfe von der Oberfläche her braunrot; meistens schreitet dann die Zersetzung nur langsam weiter, einmal aber beobachtete ich auch eine vollständige Zersetzung der ganzen Masse innerhalb weniger Stunden unter lebhafter Wärmeentwicklung. Diese leichte Zersetzlichkeit erklärt auch den bei mehreren Analysen gefundenen Mindergehalt an Stickstoff, obgleich dieselben natürlich möglichst rasch nach etwa 3-stündigem Trocknen der Substanz im Vakuum ausgeführt wurden.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 1176 [1907].

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Salzes gegen Wasser: In der Kälte darin fast ganz unlöslich, wird es beim Erwärmen damit unter Gasentwicklung leicht aufgenommen unter Bildung einer purpurroten Flüssigkeit, die auch durch Zusatz von viel Alkohol nicht gefällt wird. Bei längerem Stehen der roten wäßrigen Lösung oder beim Aufkochen tritt Entfärbung ein. In Kaliumacetatlösung ist das Salz unlöslich. Beim Übergießen mit wenig Hydrazinhydrat entsteht unter geringer Gasentwicklung und lebhafter Erwärmung eine tief bordeauxrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol sofort wieder entfärbt wird; auf Zusatz von Kalilauge färbt sich die Lösung smaragdgrün, beim Erwärmen damit schlägt die Farbe in ein prachtvolles, recht beständiges Blau um. Auch mit Kalilauge färbt sich das Salz rot, aber weniger intensiv wie mit Hydrazinhydrat.

Nitroso-dihydotetrazin-monocarbonsaures Kalium entsteht endlich auch durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das Mono-Kaliumsalz der Pseudo-diazoessigsäure; ein Zusatz von Eisessig ist hierbei nicht erforderlich, zur vollständigen Umsetzung aber vorteilhaft. Eine Suspension von 2.1 g Monokaliumsalz in 6 ccm Wasser lieferte mit einer Lösung von 1.6 g Kaliumnitrit in 3 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig 1 g Nitrososalz, das bei der Analyse nachstehende Zahlen gab:

0.1708 g Sbst.: 52.0 ccm N (18.5°, 767 mm).

$C_3H_3O_3N_5K$ (195). Ber. N 35.90. Gef. N 35.41.

Diazoessigsäures Kalium¹⁾,



57 g Diazoessigester werden mit einer Lösung von 57 g reinem Kali (2 Mol.) in der 10-fachen Menge Wasser mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Lösung geschüttelt und die gelbe Flüssigkeit darauf im Vakuum bei 40° bis zur Krystallisation stark eingedampft. Der erhaltene gelbe Krystallbrei wird durch Absaugen auf einem Filterstein von der alkalischen Mutterlauge getrennt, mehrmals mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 22 g. Durch Eindampfen der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen gewinnen.

Diazoessigsäures Kalium bildet schön citronengelbe, glänzende Blättchen, die in Wasser spielend, in Alkohol aber schwer löslich sind. Auf Zusatz von Säuren wird die gelbe wäßrige Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung rasch entfärbt. Das Salz explodiert beim Erhitzen mit starkem Knall.

¹⁾ Vergl. W. Traube, diese Berichte 29, 669 [1896].

Zur Analyse wurde der Stickstoff auf nassem Wege durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

0.1544 g Sbst.: 30.5 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1403 g Sbst.: 27.6 ccm N (19°, 766 mm).

$C_7H_5O_2N_2K$ (124). Ber. N 22.58. Gef. N 22.89, 22.80.

Die Verbindung liefert darnach mit Säuren annähernd die berechnete Menge Stickstoff, war aber dennoch nicht ganz rein; die schwefelsaure Lösung gab nämlich auf Zusatz von Benzaldehyd geringe Mengen Benzalazin und anderseits beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin Spuren von Glyoxylsäurephenylhydrazon. Das diazoessigsäure Kalium war somit durch etwas pseudodiazoessigsäures Kalium verunreinigt.

Es scheint, daß bei der Verseifung von Diazoessigestern mit kalten verdünnten Alkalien stets neben diazoessigsäurem Salz auch pseudoessigsäures Salz, wenigstens in Spuren, gebildet wird; unter Anwendung von nur $1\frac{1}{2}$ Mol. Kali wurde ein Salz erhalten, in dem sich gleichfalls deutlich nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin und Glyoxylsäure nachweisen ließen.

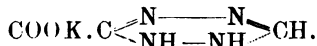
Umwandlung von diazoessigsäurem Kalium in pseudoessigsäures Kalium.

1.5 g diazoessigsäures Kalium werden mit 15 ccm Kalilauge (1:1) unter anhaltendem Rühren 3 Stunden auf 30—40° erwärmt. Das Salz färbt sich dabei deutlich heller. Die überschüssige Kalilauge wird durch Aufgießen der Mischung auf Ton entfernt, das zurückbleibende Salz mit Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Kaliumnitritlösung und Eisessig in nitroso-dihydrotetrazin-monocarbonsäures Kalium übergeführt.

0.1020 g Sbst.: 32 ccm N (18°, 743 mm).

$C_7H_5O_2N_2K$ (195). Ber. N 35.90. Gef. N 35.41.

N-Dihydrotetrazin-monocarbonsäures Kalium,



8 g frisch dargestelltes nitroso-dihydrotetrazin-monocarbonsäures Kalium werden in 120 ccm Wasser suspendiert. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst rot und riecht schwach nach salpetriger Säure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nimmt die Rotfärbung zuerst zu, während zugleich über der Flüssigkeit sich rote Dämpfe bilden und deutlicher Geruch nach schwefliger Säure — Oxydation von Schwefelwasserstoff durch salpetrige Säure — zu beobachten ist; nach etwa 1-stündiger Einwirkung aber färbt sich die Lösung hellcitronengelb. Vom abgeschiedenen Schwefel und unveränderter Substanz

wird abfiltriert und nun dieser Niederschlag von neuem in obiger Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die gelben Filtrate werden im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Von dem hierbei ungelöst bleibenden geringen Mengen Schwefel wird wieder filtriert und das Filtrat im Vakuum von neuem zur Trockne gebracht. Zur Entfernung der letzten Spuren Schwefel wird der hellgelbe, krystallinische Rückstand mit Alkohol verrieben, abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten 5.3 g.

Da das Salz in Wasser spielend löslich ist, gelang es nicht, es durch Umkrystallisieren zu reinigen; Versuche, durch Ausfällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol ein reines Produkt zu erzielen, waren gleichfalls erfolglos. Beim Übergießen mit Schwefelsäure entwickelte die Substanz schweflige Säure; in dem Salz liegt nach dieser Beobachtung, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Analyse, neben Spuren von Kaliumsulfit ein Additionsprodukt von schwefliger Säure an das erwartete *N*-dihydrötetrazin-monocarbonsäure Kalium vor.

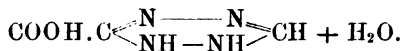
0.2128 g Sbst.: 51.7 ccm N (19°, 752 mm). — 0.3421 g Sbst.: 0.1662 g K_2SO_4 . — 0.1522 g Sbst.: 36.8 ccm N (16°, 742 mm) (umgefällte Sbst.) — 0.3086 g Sbst.: 0.1500 g K_2SO_4 (umgefällte Sbst.). — 0.2125 g Sbst. mit Bromwasser oxydiert: 0.0915 g $BaSO_4$.

Gef. N 27.63, 27.51; K 21.82, 21.83; SO_2 11.8.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in dem oben beschriebenen Apparat lieferte das Salz keinen Stickstoff, die saure Lösung gab mit Benzaldehyd reichliche Mengen von Benzalazin.

Die konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes gab mit Kaliumnitrit und Eisessig einen gelben, krystallinischen Niederschlag; letzterer löste sich beim Erwärmen mit Wasser zu einer purpurroten Flüssigkeit und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des im Vorigen beschriebenen nitroso-dihydrötetrazin-monocarbonsäuren Kaliums.

N-Dihydrötetrazin-monocarbonsäure,



Ich versuchte zunächst, durch Zerlegung von *N*-dihydrötetrazin-monocarbonsäurem Blei mit Schwefelwasserstoff zur freien Säure zu gelangen. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Bleiacetat versetzt und der erhaltene gelbe Niederschlag des Bleisalzes nach dem Auswaschen in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das abgeschiedene Schwefelblei wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der

Rückstand wurde von neuem mit Wasser aufgenommen, von Spuren ungelösten Schwefelbleies abfiltriert und das Filtrat wiederum im Vakuum eingedunstet. Die so erhaltene Substanz war nur ganz schwach gelblich gefärbt und in Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Die wäßrige Lösung gab aber unmittelbar mit Benzaldehyd reichliche Mengen von Benzalazin und zeigte mit salpetriger Säure nur schwache Rotfärbung. Die entstandene Säure war somit offenbar schon größtenteils zersetzt.

Schließlich gelang es mir, durch Fällung einer konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure annähernd reine *N*-Dihydrotetrazin-monocarbonsäure zu erhalten. Eine Lösung von 1 g Kaliumsalz in der dreifachen Menge Wasser wird mit 1 1/2 ccm verd. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.22) unter Kühlung angesäuert. Die Mischung erstarrt zu einem dicken Krystallbrei glänzender, gelber Schuppen; derselbe wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Die erhaltene Substanz hinterließ beim Glühen auf dem Platinblech einen geringen, alkalisch reagierenden Rückstand. Da es bei der Leichtlöslichkeit der Säure nicht gelang, das beigemengte Kaliumsulfat durch Umkrystallisieren zu entfernen, mußte die Analyse mit dem Rohprodukt ausgeführt werden.

0.1002 g Sbst.: 32.2 ccm N (14°, 753 mm).

$C_3H_4O_2N_4 + H_2O$ (146). Ber. N 38.24. Gef. N 37.45.

Je nach der Art des Erhitzens findet man den Schmelzpunkt sehr verschieden, nämlich zwischen 93—105°; dies beruht wahrscheinlich auf der leichten Abspaltung von Kohlensäure. Schon bei 1/4-stündigem Erhitzen auf 60—70° verwandelt sich die Säure unter Entwicklung von Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde, in eine völlig geschmolzene Masse. Letztere wurde in absolutem Alkohol gelöst, von geringen Mengen ungelöst bleibenden Kaliumsalzes abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen mit absolutem Äther bis zur Trübung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich lange, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die bei 83° schmolzen und sich als in jeder Weise mit *N*-Amido-triazol identisch erwiesen.

SONDERABDRUCK.

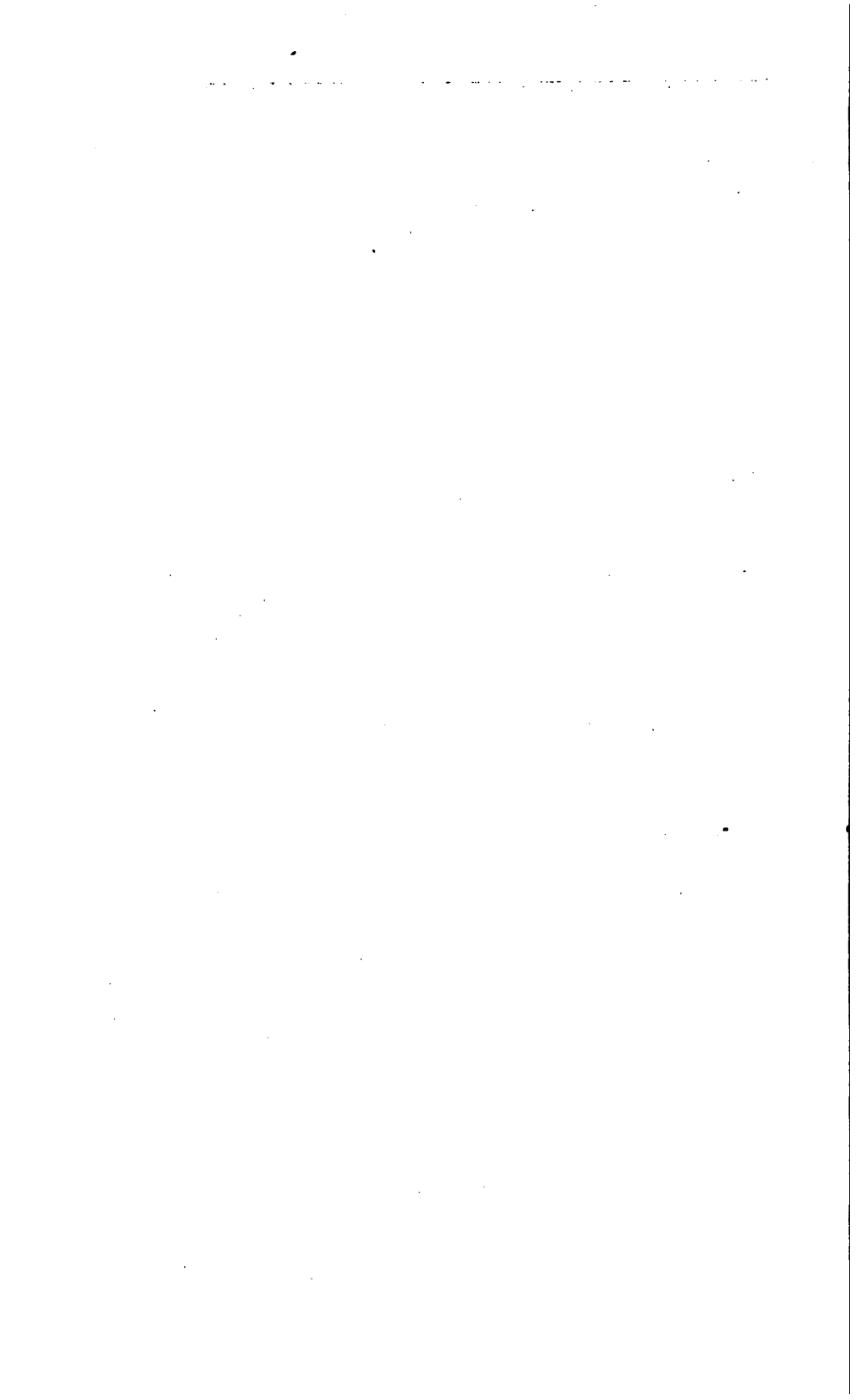
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXI. HEFT 13.

18.

519. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über den sogenannten Isodiazooessigester.

BERLIN 1908.

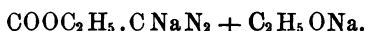


**519. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über den sogenannten Isodiazooessigester.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

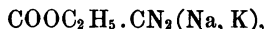
(Eingegangen am 10. August 1908.)

Curtius¹⁾ hat bereits vor geraumer Zeit das Verhalten des Diazoessigesters gegen Alkalimetalle und Alkalialkoholate untersucht. Durch Auflösen von Kalium- und Natriumpulver in abgekühltem Diazoessigester entstehen unter Wasserstoffentwicklung braune Niederschläge, auf Zusatz von Kalium- bezw. Natriumalkoholat zu einer ätherischen Lösung von Diazoessigester bildet sich ein in Alkohol und Äther wenig lösliches, in trockenem Zustand gelbes, krystallinisches Salz, das sich unter Ausschluß der Feuchtigkeit unverändert aufbewahren läßt. An feuchter Luft zerfließen diese Verbindungen sehr bald mit blutroter Farbe. Aus ihrer wäßrigen Lösung wird durch Kohlensäure nicht wieder Diazoessigester abgeschieden. Beim Übergießen mit Säuren zersetzen sie sich allmählich unter Gasentwicklung. Beim starken Erhitzen bilden sich reichliche Mengen von cyanwasserstoffsäuren Salzen. Die Analyse eines aus Diazoessigester und Natriumalkoholat erhaltenen Produkts ließ darauf schließen, daß die gewonnene Substanz eine Verbindung von 1 Mol. Natriumalkoholat mit 1 Mol. Natriumdiazooessigester darstellt:



Es gelang nicht, diese Salze in völlig reinem Zustand zu erhalten, indessen sprach Curtius bereits damals die Vermutung aus, daß sie in ihrer Konstitution nicht etwa dem von Buchner²⁾ näher untersuchten Quecksilberdiazooessigester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Chg} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$, entsprechen, sondern wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Salzen der Triazoessigsäure (Bisdiazooessigsäure) stehen.

Hantzsch und Lehmann³⁾ haben die Einwirkung von Kalium- und Natriumalkoholat auf Diazoessigester genauer studiert und gefunden, daß sich hierbei glatt und quantitativ Monometallderivate des Esters bilden,



deren Reindarstellung freilich nur unter möglichstem Ausschluß von Wasser und überschüssigem Alkohol gelingt. Diese Metallsalze gehen

¹⁾ Diese Berichte 17, 950 [1884]; Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 409 [1888]; Th. Curtius, Diazoverbindungen der Fettreihe, Habilitationsschrift, München, Druck von J. Straub, S. 31 [1886].

²⁾ Diese Berichte 28, 215 [1895]. ³⁾ Diese Berichte 34, 2506 [1901].

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester erhielten Curtius und Thompson¹⁾ eine Verbindung, die anfänglich als Isodiazoacetyl-amidoessigsäure aufgefaßt wurde, und sie veranlaßte, die Vermutung auszusprechen, daß der Isodiazoessigester von Hantzsch und Lehmann nicht die einfache Molekularformel besitze, sondern in die Reihe der Bisdiazomethanderivate oder ihrer Isomeren gehöre²⁾. Auch wir haben bereits in unserer ersten Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid«³⁾ uns in gleichem Sinne geäußert und darauf hingewiesen, daß in dem Isodiazoessigester vielleicht der Ester der Pseudodiazoessigsäure vorliegen dürfte. Mit der Erkenntnis der vermeintlichen Isodiazoacetyl-amidoessigsäure als 5-Triazolol-1-essigsäure⁴⁾ verschwand zwar der durch die anfänglich irrige Auffassung dieses Körpers hervorgerufene Widerspruch zwischen seinem Verhalten und dem des Isodiazoessigesters, die Unterschiede in den experimentellen älteren Angaben von Curtius und den neueren ausführlichen Beobachtungen von Hantzsch und Lehmann veranlaßten uns aber trotzdem, das Studium der Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Diazoessigester von neuem aufzunehmen. Während nämlich nach Curtius die Alkalisalze des Diazoessigesters durch Säuren allmählich unter Gasentwicklung zersetzt werden, entsteht nach Hantzsch und Lehmann hierbei ohne jede Gasentwicklung der freie Isodiazoessigester.

Wir stellten zunächst nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann durch Einwirkung ätherischer Kaliumäthylatlösung auf eine ätherische Lösung von Diazoessigester Kaliumisodiazoessigester und durch Schütteln von alkoholfreiem Natriumäthylat mit Diazoessigester in ätherischer Verdünnung Natriumisodiazoessigester dar. Nach Hantzsch und Lehmann entspricht das Kaliumsalz der Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CKN}_2$, während das Natriumsalz stets nur mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNaN}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden konnte.

Obwohl wir genau nach ihren Angaben verfahren, fanden wir bei der Analyse der so bereiteten Salze keine auf diese Formeln genau stimmenden Zahlen; während der Stickstoffgehalt annähernd dem erwarteten entsprach, lieferten verschiedene Präparate für den Metallgehalt Zahlen, die beträchtlich niedriger lagen. Da das Verhältnis von Metall zu Stickstoff kein ganzzahliges war, lassen sich diese

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1383, 3398 [1906]. ²⁾ Ebenda 3400.

³⁾ Diese Berichte **39**, 3425 [1906].

⁴⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 4140 [1906].

Abweichungen nicht etwa durch Annahme wechselnder Mengen Krystallalkohol erklären, sondern weisen darauf hin, daß die erhaltenen Verbindungen nicht rein sein können. Die von Hantzsch und Lehmann gemachte Annahme von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in dem Natriumsalz ist zudem darum überaus unwahrscheinlich, da dasselbe ja aus Diazoessigester bei Gegenwart von absolutem Äther und alkoholfreiem, bei 200° getrocknetem Natriumäthylat, also bei Ausschluß jeder Feuchtigkeit, dargestellt wurde.

Beim Ansäuern der tief roten wäßrigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes mit verdünnten Säuren beobachteten wir ganz in Übereinstimmung mit den alten Angaben von Curtius deutliche Gasentwicklung; das gleichzeitig abgeschiedene Öl setzte sich nach kurzem Stehen als braunrote Schmiere an die Gefäßwand fest unter Verwandlung der anfangs milchig trüben Flüssigkeit in eine klare, gelbrote Lösung.

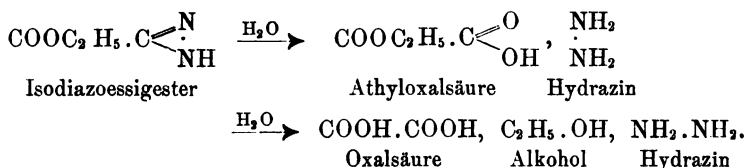
Die quantitative Bestimmung des beim Kochen mit Säuren entwickelten Stickstoffs ergab, daß dabei annähernd $\frac{1}{4}$ des Gesamtstickstoffs als Gas erhalten wird. Auch beim Kochen der wäßrigen Lösung allein ohne Säurezusatz erhielten wir die gleiche Menge Stickstoff. Außer Stickstoff entweichen bei der Zersetzung mit Säuren auch geringe Mengen Kohlensäure, die gleichfalls quantitativ bestimmt wurden. Die saure Lösung enthält Hydrazin- und Ammoniumsalz; ersteres wurde mit Benzaldehyd als Benzaldazin, letzteres aus dem Filtrat vom Benzaldazin durch Austreiben mit Natronlauge bestimmt. Bei längerem Kochen mit Säuren nimmt die Menge des gebildeten Ammoniaks auf Kosten des entstehenden Hydrazins derart zu, daß die Gesamtmenge des Hydrazin- und Ammoniakstickstoffs unverändert bleibt. Letztere beträgt wiederum ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gesamtstickstoffs; der Rest desselben geht bei der Hydrolyse in harzige Verbindungen über, aus denen sich weiter kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Nach Hantzsch und Lehmann erhält man durch Eindampfen der Alkalisalze auf dem Wasserbade ohne jede Stickstoffentwicklung reichliche Mengen von Hydrazinhydrochlorid, während sich daneben Oxalsäure nachweisen läßt. Letztere Beobachtung können wir bestätigen; an Hydrazinsalz aber erhielten wir hierbei nur etwa 10 % der berechneten Menge, während zugleich schon beim Übergießen mit der Säure in der Kälte deutliche Gasentwicklung wahrnehmbar war.

Wir fanden weiter, daß die wäßrige Lösung der Alkalisalze nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren und nach der Trennung von der ausgeschiedenen braunroten, schmierigen Masse neben Hydrazin beträchtliche Mengen Glyoxylsäureester enthält, der darin leicht mit

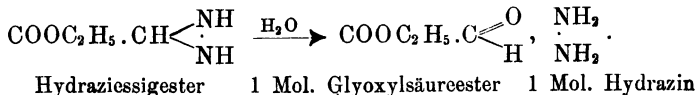
salzsaurem Phenylhydrazin als Glyoxylsäureester-phenylhydrazon nachgewiesen werden kann.

Bei kurzem Erwärmen mit Säuren wird noch mehr Glyoxylsäureester erhalten; bei längerem Kochen aber wird der Ester zu Glyoxylsäure verseift, die mit dem gleichzeitig vorhandenen Hydrazin in der früher angegebenen Weise¹⁾ Oxalsäure neben Ammoniak liefert. Dem entspricht auch unsere bereits erwähnte Beobachtung, daß bei längerem Kochen die Menge des gebildeten Ammoniaks auf Kosten des Hydrazins zunimmt.

Die Entstehung von Glyoxylsäureester beweist, daß die von Hantzsch und Lehmann angenommene Formel eines Isodiazooessigesters $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \swarrow \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ nicht zutreffend ist, da ein solcher nur Hydrazin und Äthyloxalsäure bzw. Oxalsäure bei der Hydrolyse liefern kann:



Auch die Formel eines Hydraziessigesters, der in seiner Zusammensetzung dem Isodiazooessigester am nächsten steht und bei der Hydrolyse in der Tat in Glyoxylsäureester und Hydrazin zerfallen würde, erscheint aus folgenden Gründen ausgeschlossen: Die erhaltenen Alkalisalze sind gelb gefärbt und bilden tief rote wäßrige Lösungen, während die Metallderivate eines Hydraziessigesters farblos sein dürften; letzterer könnte zudem nur durch die reduzierende Wirkung der Alkoholate aus Diazooessigester entstanden sein, eine Annahme, die bei der glatten Bildung der Salze in der Kälte äußerst unwahrscheinlich ist. Vor allem aber müßte ein Hydraziessigester bei der Hydrolyse auf ein Molekül Hydrazin ein Molekül Glyoxylsäureester liefern:

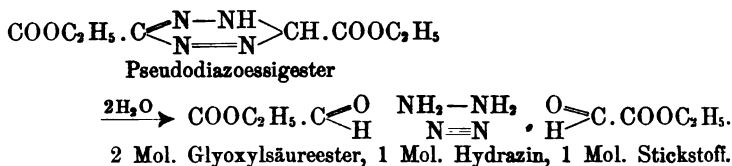


Nun erhielten wir aber hierbei sehr beträchtliche Mengen Stickstoff und außerdem bei der Bestimmung des Verhältnisses von Hydrazin

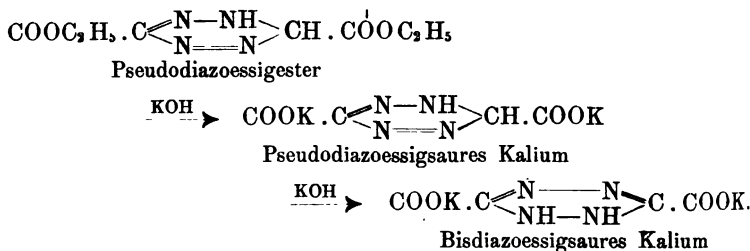
¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3412 [1906].

zu Glyoxylsäureester auf ein Molekül Hydrazin zwei Moleküle Glyoxylsäureester.

Ein solcher Zerfall ist, wie wir zuerst beim Pseudodiazoacetamid ausführlich zeigten, für die Verbindungen der Pseudo-Reihe charakteristisch. Die aus Diazoessigester erhaltenen Alkalisalze leiten sich somit nicht von einem Isodiazoessigester, sondern von dem bimolekularen Pseudodiazoessigester ab:

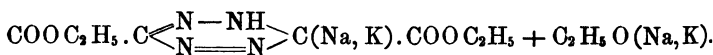


Hantzsch und Lehmann¹⁾ haben bereits gezeigt, daß die Alkalisalze des Diazoessigesters bei der Verseifung bisdiazoessigsäures Salz liefern; wir fanden, daß hierbei intermediär pseudodiazoessigsäures Alkali entsteht, eine Beobachtung, die ebenfalls mit obiger Auffassung im Einklang steht. Der von Curtius²⁾ vermutete nahe Zusammenhang der Alkalisalze des Diazoessigesters mit den Salzen der Tri-azoessigsäure (Bisdiazoessigsäure) hat sich somit als richtig erwiesen:



Die Polymerisation von Diazoessigester zu Pseudodiazoessigester bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten in der Kälte erfolgt mit ähnlicher, überraschender Leichtigkeit, wie die von dem einen von uns in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Verseifung des Diazoessigesters zu pseudodiazoessigsäurem Salz mit alkoholischem Kali.

Wir haben bereits oben bemerkt, daß die aus Diazoessigester und Alkalialkoholaten erhaltenen Verbindungen nicht rein sein können. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen passen am besten auf die Formel



¹⁾ Diese Berichte 34, 2516 [1901].

²⁾ Jour. f. prakt. Chem. [2] 38, 410 [1888].

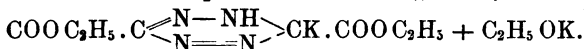
Die Salze wären demnach als Additionsprodukte von Alkoholaten an die eigentlichen Estersalze der Pseudodiazooessigsäure aufzufassen¹⁾.

Während Pseudodiazooessigsäure und ihr Amid bei der Hydrolyse glatt in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäure zerfallen, werden die Alkalisalze des Pseudodiazooessigesters bei der Einwirkung von Säuren nur teilweise in diesem Sinne zersetzt. Diese Beobachtung ist vielleicht auf die Anwesenheit der Äthoxylgruppen zurückzuführen und die dadurch vorhandene Möglichkeit zur intramolekularen Abspaltung von Alkohol unter Bildung ringförmiger Verbindungen, die bei der Hydrolyse keinen Stickstoff mehr als solchen oder in Form von Ammoniak oder Hydrazin abgeben.

Zum Schluß möchten wir nicht unterlassen, den Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld für die gütige, kostenfreie Herstellung der zu dieser und den früheren Untersuchungen erforderlichen größeren Menge von salzsaurem Glycinester unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Experimentelles.

Kalium-pseudodiazooessigester,



3.9 g metallisches Kalium werden, in Scheiben zerschnitten, in eine Mischung von 10 g absolutem Alkohol und 400 ccm absolutem Äther eingetragten und die Mischung bis zur völligen Lösung des Metalls mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Die wieder erkaltete Lösung wird von Spuren unveränderten Metalls abfiltriert und unter Eiskühlung in eine Lösung von 13 g Diazoessigester in 130 ccm absoluten Äther eingegossen. Der feine, gelbe Niederschlag wird nach ¼-stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen, möglichst rasch auf einem Tonteller ausgebreitet und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Dabei nimmt das im ätherfeuchten Zustand bräunlich gefärbte Salz eine hellgelbe Farbe an. Ausbeute 14–16 g.

Wie schon Hantzsch und Lehmann fanden, ist das Salz an feuchter Luft außerordentlich unbeständig und verwandelt sich häufig spontan unter plötzlicher Zersetzung und starker Rauchentwicklung in eine lockere, dunkelbraune, aufgeblähte Masse, die große Mengen von Cyankalium enthält. Bei trockenem Wetter gelingt es meist, die Zersetzung dadurch zu vermeiden, daß man unmittelbar nach dem Öffnen

¹⁾ Über die Frage nach der Stellung des Metallatoms in diesen Estersalzen vergl. die vorhergehende Abhandlung »Über Pseudodiazooessigsäure«.

des Exsiccators das trockne Salz möglichst rasch auf mehrere bereit gehaltene, verschließbare Gläschen verteilt und die eintretende Erwärmung durch sofortiges Einstellen in Eiswasser mäßigt. Bei feuchtem Wetter dagegen explodierte das Salz manchmal schon beim Einlassen von Luft in den Exsiccator, wobei die Glocke unter lautem Knall in die Höhe geschleudert wurde, regelmäßig aber beim Öffnen desselben oder beim Umfüllen der Substanz. Zu den nachstehenden Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellung; die mit den einzelnen Proben ausgeführten Bestimmungen sind durch fortlaufende Nummern bezeichnet.

I. 0.2845 g Sbst.: 42.8 ccm N (22°, 753 mm). — 1.0683 g Sbst.: 0.5431 g K_2SO_4 .

II. 1.3825 g Sbst.: 0.7013 g K_2SO_4 .

III. 0.2024 g Sbst.: 30.4 ccm N (17°, 758 mm). — 0.9828 g Sbst.: 0.4545 g K_2SO_4 .

IV. 0.2930 g Sbst.: 43.4 ccm N (16°, 769 mm).

V. 0.5293 g Sbst.: 75.0 ccm N (17°, 767 mm). — 0.2865 g Sbst.: 0.1482 g K_2SO_4 .

VI. 0.3061 g Sbst.: 47.8 ccm N (18°, 746 mm). — 0.3545 g Sbst.: 0.1573 g K_2SO_4 .

VII. 0.4058 g Sbst.: 53 ccm N (17°, 756 mm). — 0.5959 g Sbst.: 0.2824 g K_2SO_4 . — 0.7230 g Sbst.: 0.3498 g K_2SO_4 .

VIII. 0.2156 g Sbst.: 33.7 ccm N (17°, 747 mm). — 0.4882 g Sbst.: 0.2284 g K_2SO_4 . — 0.5680 g Sbst.: 0.2639 g K_2SO_4 .

IX. 0.4304 g Sbst.: 65.3 ccm N (18°, 757 mm). — 0.5460 g Sbst.: 0.2768 g K_2SO_4 . — 0.5073 g Sbst.: 0.2552 g K_2SO_4 .

$C_8H_{11}O_4N_4K + C_2H_5OK$ (350). Ber. N 16.00, K 22.29.

Gef. I. N 16.88, K 22.8, II. K 23.31, III. N 17.38, K 20.76, IV. N 17.48, V. N 16.60, K 23.23, VI. N 17.70, K 19.93, VII. N 15.08, K 21.28, 21.73, VIII. N 17.82, K 21.01, 20.86, IX. N 17.45, K 22.77, 22.59.

Die gefundenen Zahlen zeigen untereinander beträchtliche Abweichungen und nur geringe Übereinstimmung mit den von der angenommenen Formel verlangten Werten. Hantzsch und Lehmann¹⁾ haben nur eine Analyse angegeben, deren Zahlen gut für die einfache Formel $C_4H_5O_2N_2K$ passen:

Ber. N 18.42, K 25.56.

Gef. » 18.01, » 25.80.

Wir fanden nach obigem einen etwas niedrigeren Stickstoffgehalt und bedeutend weniger Kalium. Aus unseren Analysen ergibt sich

¹⁾ Diese Berichte 34, 2513 [1901].

ein durchschnittliches Verhältnis von K : N wie 1 : 2.175; das erhaltene Salz ist somit keine ganz einheitliche Verbindung. Die angegebenen Analysen sind mit frisch bereiteten Substanzproben nach 12-stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator ausgeführt; bei längerem Aufbewahren nimmt nämlich der Stickstoffgehalt ab, während zugleich das anfangs citronengelbe Salz eine mehr bräunliche Färbung annimmt.

I. 0.5293 g Sbst. (frisch dargestellt): 75 ccm N (17°, 767 mm).

II. 0.2180 g derselben Sbst. (nach 2-tägigem Aufbewahren): 29.2 ccm N (18°, 766 mm). — 0.3093 g Sbst.: 40 ccm N (17°, 766 mm).

III. 0.3625 g derselben Sbst. (nach 5-tägigem Aufbewahren): 46.4 ccm N (19°, 747 mm).

Gef. N I. 16.60, II. 15.60, 15.13, III. 14.46.

Das bei der Selbstzersetzung des Kaliumsalzes entstehende Cyankalium haben wir in zwei Fällen durch Lösen des Rückstandes in Wasser, Abdestillieren des beim Ansäuern mit Schwefelsäure gebildeten Cyanwasserstoffs und Fällung desselben als Cyansilber quantitativ bestimmt.

Kaliumsalz aus 1.9 g metall. Kalium gaben 1.25 g AgCN, entspr. 18.66 %.

» » 3.9 » » » » 2.27 » » » 16.94 ».

Das Salz ist in Wasser spielend löslich zu einer blutroten Flüssigkeit, die stark alkalisch reagiert und beim Schütteln wie Seifenlösung schäumt. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hinterbleibt ein braunroter, krystallinischer Rückstand, der mit Wasser wiederum eine tiefrote, aber nunmehr neutral reagierende Lösung liefert; letztere gibt mit Benzaldehyd Benzaldazin und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Chlorcalcium einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Calcium.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Hantzsch und Lehmann erhielten auch wir beim Abdestillieren der frischen, verdünnten, wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes ein stark alkalisch reagierendes Destillat, das im wesentlichen aus Cyanammonium bestand. Das Destillat gab nämlich mit Natronlauge Ammoniak und mit Silbernitrat sofort einen weißen Niederschlag, der bei der Analyse die für Cyansilber berechneten Werte lieferte.

0.1952 g Sbst.: 0.1564 g Ag.

CNAg (134). Ber. Ag 80.60. Gef. Ag 80.12.

Zur quantitativen Bestimmung des entstehenden Cyanammoniums verwandten wir das unten näher beschriebene Natriumsalz; nur etwa 1.2 % des Gesamtstickstoffs werden in Form von Blausäure erhalten.

3.26 g Natriumsalz gaben, mit Wasser destilliert, 0.38 g AgCN, entsprechend 1.22 %.

Die bei der Zersetzung mit Säuren gebildete Menge Cyanwasserstoff ist noch beträchtlich geringer. Säuert man die rote Lösung des

Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure an, so trübt sich die Flüssigkeit zunächst unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung eines Öles, das sich nach kurzem Stehen als braunrote Schmiere an der Gefäßwand absetzt. Beim Destillieren der schwefelsauren Lösung geht neben Spuren von Blausäure Glyoxylsäureester mit den Wasserdämpfen über; das klare, wasserhelle Destillat liefert mit Silbernitratlösung eine geringe Menge von Cyansilber; bei kurzem Stehen tritt deutliche Reduktion ein durch den vorhandenen Glyoxylsäureester. Mit Phenylhydrazinchlorhydrat gibt das Destillat nach mehrstündigem Stehen einen aus farblosen, glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag vom Schmp 129°; derselbe erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten¹⁾ Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters.

Kaliumsalz aus 3.9 g metallischem Kalium gaben, in 300 ccm Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, im Destillat 0.03 g Cyansilber, entsprechend 0.22 %.

Entgegen den Angaben von Hantzsch und Lehmann²⁾ ist das Kaliumsalz in absolutem Alkohol löslich und wird aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von absolutem Äther flockig wieder gefällt.

Zersetzung von Kalium-pseudodiazooessigester beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren.

• I. Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Wir bedienten uns hierzu des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Apparates. Obgleich wir, um die Zersetzung des Salzes bei der Verdrängung der Luft durch Kohlensäure zu vermeiden, sorgfältig getrocknete Kohlensäure verwendeten, erfolgte 2 Mal beim Hindurchleiten der Kohlensäure eine plötzliche, so heftige Zersetzung, daß die Substanz teilweise bis in das Azotometer hinüber geschleudert wurde.

1.1420 g Sbst.	gaben mit 25 ccm Wasser gekocht	38.3 ccm N (18°, 758 mm).
0.8012 » » » »	20 » verd. Salzsäure gek.	27.0 ccm N (16°, 758 »).
1.4364 » » » » » » » »		50.0 » » (17°, 757 »).
1.6064 » » » » » » » »		48.5 » » (16°, 758 »).

$C_8H_{11}O_4N_4K + C_2H_5OK$ (350). Ber für 1 Mol. N 8.00.

Gef. N 3.86, 3.92, 4.02, 3.51.

Auch beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird ungefähr die gleiche Menge Stickstoff erhalten, die Zersetzung geht aber in diesem Falle bedeutend langsamer vor sich.

¹⁾ Reissert, diese Berichte 28, 1232 [1895].

²⁾ Diese Berichte 34, 2513 [1901].

1.3150 g Sbst. gaben bei $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen mit 25 ccm 2-n. NaOH 59 ccm N (18°, 766 mm), entsprechend 5.22 % N.

II. Bestimmung des als Hydrazin und als Ammoniak abgespaltenen Stickstoffs.

Nach Hantzsch und Lehmann¹⁾ erhält man beim Eindampfen des Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade reichliche Mengen Hydrazinhydrochlorid; bei der quantitativen Bestimmung des letzteren als Benzaldazin fanden wir nur etwa 10 % der von einem Kalium-isodiazoessigester zu erwartenden Menge.

1.07 g Sbst.: 0.13 g Benzalazin. — 1.40 g Sbst.: 0.18 g Benzalazin. — 0.75 g Sbst.: 0.09 g Benzalazin. — 0.65 g Sbst.: 0.08 g Benzalazin. — 1.23 g Sbst.: 0.20 g Benzalazin. — 1.24 g Sbst.: 0.15 g Benzalazin.

Kalium-isodiazoessigester, $\text{COO C}_2\text{H}_5\text{.CKN}_2$ (152), müßte den Gesamtstickstoff als Hydrazin abspalten, nämlich 18.42 %. Wir erhielten nur 1.6, 1.7, 1.6, 1.7, 2.2, 1.6 % N.

Bei kürzerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht mehr Hydrazin, bis gegen 14 % vom Gesamtstickstoff: 1.30 g Sbst. ($\frac{1}{4}$ Stunde mit 13 ccm verdünnter Salzsäure erhitzt): 0.24 g Benzalazin, entsprechend 2.5 % N.

Bei weiteren Versuchen haben wir neben dem Hydrazin auch das gebildete Ammoniak bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Filtrat vom Benzaldazin zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds zunächst auf dem Wasserbade stark eingedampft, die saure rückständige Lösung mit Natronlauge übersättigt, das entstehende Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen und als Chlorammonium zur Wägung gebracht.

I. 1.35 g Sbst. $\frac{1}{4}$ Std. mit verd. HCl erhitzt: 0.32 g Benzalazin u. 0.12 g NH_4Cl

II. 2.78 » » » » » » » » 0.63 » » » 0.21 » »

III. 2.15 » » 5 Min. » » H_2SO_4 gek.: 0.46 » » » 0.20 » »

IV. 2.20 » » 2 Stdn. » » » » 0.33 » » » 0.27 » »

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ (350). Ber. für 1 Mol. N (Hydrazin + Ammoniak) 8.00.

Gef. N 3.2 + 2.3 = 5.5, 3.0 + 2.0 = 5.0, 2.9 + 2.4 = 5.3, 2.0 + 3.2 = 5.2.

Ein Vergleich zwischen III und IV zeigt, daß bei längerem Kochen die Menge des Hydrazins ab- und die des Ammoniaks zunimmt, die Gesamtsumme des abgespaltenen Stickstoffs aber unverändert bleibt.

Nach den im Vorhergehenden unter I und II aufgeführten Bestimmungen spaltet das Kaliumsalz beim Kochen mit verdünnten Säuren nur etwa die Hälfte des Gesamtstickstoffs ab als Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak. Wir versuchten darum, festzustellen, in welcher Form der Rest des Gesamtstickstoffs hierbei erhalten wird. Zu diesem Zweck wurde das aus 3.9 g metallischem Kalium frisch dargestellte Salz in 75 ccm Eiswasser gelöst und nach Zusatz des gleichen Volumens verd. Salzsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das zunächst ausgeschiedene Öl ging dabei völlig in Lösung unter

¹⁾ Diese Berichte 34, 2515 [1901].

Bildung einer anfangs gelbroten Flüssigkeit, die sich bei längerem Kochen aber dunkler färbte. Die salzsaure Lösung wurde völlig zur Trockne verdampft. Der braunrote, teils krystallinische, teils schmierige Rückstand wurde zur Entfernung der entstandenen Oxalsäure mehrere Stunden mit Äther extrahiert und darauf mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Anteil bestand aus einem Gemenge von Chlorkalium, Hydrazin- und Ammoniumchlorid; die alkoholische Lösung hinterließ beim Eindunsten eine halberstarre, braune, zähe, in Wasser leicht lösliche Masse. Dieselbe enthielt noch beträchtliche Mengen von Hydrazinhydrochlorid und Salmiak; es gelang aber nicht, weitere einheitliche Produkte daraus zu erhalten.

III. Bestimmung von Kohlensäure und Oxalsäure.

Beim Kochen des Kaliumsalzes mit verdünnten Säuren entweichen zugleich mit dem Stickstoff auch geringe Mengen Kohlensäure. Zur quantitativen Bestimmung der letzteren benutzten wir den gleichen Apparat wie zur Bestimmung des Stickstoffs; an Stelle der Kohlensäure wurde ein kohlenstofffreier Luftstrom hindurchgeleitet, an Stelle des Azotometers war eine mit Barytwasser gefüllte Flasche vorgelegt zur Absorption der bei der Zersetzung gebildeten Kohlensäure.

2.4512 g Sbst. $\frac{1}{4}$ Stunde mit verd. HCl gekocht: 0.8440 g BaCO₃.

2.8445 » » » » » » H₂SO₄ » 0.8496 » » .

CO₂. Gef. 7.67, 6.66.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde das Kaliumsalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt, nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser mit Ammoniak übersättigt und nach dem Wiederansäuern mit Essigsäure heiß mit Chlorcalcium gefällt.

1.4866 g Sbst.: 0.1432 g CaO. — 2.4661 g Sbst.: 0.2500 g CaO.

C₂H₂O₄. Gef. 15.48, 16.29.

Bei der Zersetzung des Natriumsalzes mit Alkalien entsteht gleichfalls Oxalsäure, aber bedeutend weniger als bei der Spaltung mit Säuren.

1.2658 g Sbst., 1 Stunde mit 25 mm 2-n. NaOH gekocht: 0.0680 g CaO.

C₂H₂O₄. Gef. 8.63.

Silbersalz und Quecksilbersalz des Pseudodiazoessigesters.

Nach Hantzsch und Lehmann¹⁾ wird die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat fast augenblicklich zu Metall reduziert, während Quecksilberchlorid damit einen weißen Niederschlag von Chlorür liefert. Wir können diese Beobachtung nicht bestätigen.

Frisch dargestelltes Kaliumsalz wurde noch ätherfeucht in Wasser gelöst. Die vom Äther getrennte, rote, wäßrige Lösung gab mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag von schmutzig-grüner Farbe, der sich nach dem Auswaschen beim Trocknen grünschwärz färbte. Die erhaltene Substanz verhält

¹⁾ Diese Berichte 34, 2513 [1901].

sich bei der Zersetzung mit Säuren ganz wie das Kaliumsalz — Bildung von Stickstoff, Hydrazin, Ammoniak und Glyoxylsäureester —; den Analysen zufolge ist sie aber durch Silberoxyd verunreinigt. Da das Kaliumsalz Kaliumäthylat enthält, entsteht beim Lösen in Wasser sofort freie Kalilauge, welche letztere mit dem zugefügten Silbernitrat natürlich Silberoxyd liefert. Da das Salz beim Erhitzen sich plötzlich in eine voluminöse, lockere Masse verwandelt, wobei ein Teil der Substanz weggeschleudert wird, läßt sich die Bestimmung des Silbers nicht durch einfaches Glühen ausführen; übergießt man das Salz aber mit Alkohol und zündet diesen nachher an, so geht die Zersetzung allmählich ohne Verlust vor sich.

0.4113 g Sbst.: 51.8 ccm N (18°, 746 mm). — 0.2553 g Sbst.: 0.1173 g Ag.
— 0.2728 g Sbst.: 0.1252 g Ag.

$C_8H_{11}O_4N_4Ag + \frac{1}{2}Ag_2O$ (451). Ber. N 12.42, Ag 47.89.
Gef. » 14.27, » 45.95, 45.89.

Reines Pseudodiazoessigester-Silber ($C_8H_{11}O_4N_4Ag$) würde verlangen N 16.72, Ag 32.24.

Daß bei der Analyse nur annähernde Werte erhalten wurden, kann nicht überraschen, da ja das zur Darstellung des Silbersalzes benutzte Kaliumsalz nach dem Vorhergehenden bereits keine ganz reine Verbindung darstellt.

1.2120 g Silbersalz gaben, $\frac{1}{4}$ Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht: 34.6 ccm N (17°, 749 mm), entsprechend 3.27% Stickstoff. Das Filtrat vom abgeschiedenen Chlorsilber lieferte mit Benzaldehyd Benzaldazin und, mit Natronlauge übersättigt, deutlichen Geruch nach Ammoniak; in einer weiteren Probe ließ sich nach Zusatz von Natriumacetat mit Chlorcalcium Oxalsäure nachweisen.

1.21 g Sbst. wurden mit verdünnter Salzsäure übergossen; dabei trat schon in der Kälte Gasentwicklung ein. Die Mischung wurde sodann bis eben zum Sieden erhitzt, rasch abgekühlt, vom Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin 12 Stunden stehen gelassen. Die Menge des erhaltenen Glyoxylsäureester-phenylhydrazons betrug 0.19 g, entsprechend 18.4%.

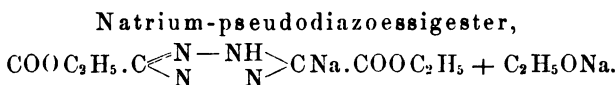
Zur Darstellung des Quecksilbersalzes wurde die wäßrige Lösung des frisch dargestellten Kaliumsalzes mit Sublimatlösung versetzt; unter Aufschäumen schied sich dabei ein dichter, gelbbrauner Niederschlag ab. Das so erhaltene Salz enthielt nach der Analyse nur 5.86% Stickstoff, während sich für das erwartete Salz ($C_8H_{11}O_4N_4Hg + \frac{1}{2}HgO$) 12.87% Stickstoff berechnen. Die offenbar stark verunreinigte Substanz wurde nicht näher untersucht.

Umwandlung von Kalium-pseudodiazoessigester in pseudodiazoessigsäures Kalium.

1.5 g Kaliumsalz wurden mit 15 ccm reiner Kalilauge (1:1) zwei Stunden unter anhaltendem Rühren auf 30° erwärmt. Die Mischung wurde sodann durch Aufgießen auf Ton von der überschüssigen Kali-

lauge befreit und das zurückbleibende braunrote Salz durch die Überführung in das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene nitroso-dihydotetrazin-monocarbonsaure Kalium als pseudodiazoessigsäures Kalium charakterisiert. Die konz. wäßrige Lösung des Rückstandes gab auf Zusatz von Kaliumnitrit und Eisessig in der Kälte unter Gasentwicklung einen schön gelben, krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften der Nitrosoverbindung besaß — Bildung einer tief carminroten Lösung beim Erwärmen mit Wasser, die bei starkem Erhitzen rasch völlig entfärbt wird.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Kalilauge (1 : 1) auf 100° lieferte Kalium-pseudodiazoessigester, wie zu erwarten war, bisdiazoessigsäures Kalium. Dagegen gelang es uns nicht, nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ durch Fällen der wäßrigen Lösung der Alkalisalze mit Alkohol bisdiazoessigsäures Salz zu erhalten.



Wir verfahren zur Gewinnung des Natriumsalzes zunächst nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann²⁾.

A) 6.8 g möglichst fein zerriebenes alkoholfreies Natriumäthylat, das bei 200° im Ölbad getrocknet war, werden in eine Lösung von 13 g Diazoessigester in 130 ccm absoluten Äther in mehreren Portionen unter guter Kühlung eingetragen und die Mischung in einer dickwandigen Flasche 1 Stunde lang kräftig geschüttelt. Schon beim Eintragen des Alkoholats macht sich die beginnende Umsetzung durch schwache Erwärmung und dadurch bemerkbar, daß sich dasselbe bräunlich färbt. Zur völligen Umwandlung ist indessen längere Einwirkung erforderlich und die Anwendung des Äthylats in staubfeinem Zustand, da andernfalls stets ein Teil desselben unverändert bleibt und das entstandene Natriumsalz verunreinigt. Nach beendeter Reaktion wird das abgeschiedene Salz abgesaugt, mehrere Mal mit Äther gewaschen und möglichst rasch zum Trocknen ins Vakuum gebracht. Erhalten wurden 15 g.

Das so bereitete Salz zeigt eine bräunlichgelbe Farbe, ist an der Luft weniger leicht zerfließlich als das Kaliumsalz und überhaupt beständiger als dieses, wie bereits Hantzsch und Lehmann bemerkt haben.

Da bei obigem Verfahren sich leicht ein Teil des angewandten Natriumäthylats der Umwandlung entzieht, versuchten wir durch Anwendung einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Natriumäthylat ein reineres Produkt zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2515 [1901]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 2513 [1901].

B) 2.3 g metallisches Natrium werden in 35 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, das zweifache Volumen trocknen Äthers hinzugefügt, von einer geringen Ausscheidung abfiltriert und das klare Filtrat in eine gut gekühlte Lösung von 14 g Diazoessigester in 140 ccm absoluten Äther eingegossen. Die Mischung färbt sich sofort dunkelbraun und scheidet allmählich einen gleichgefärbten Niederschlag ab. Dieser wird nach 2-stündigem Stehen abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bildet sie ein hellbraun gefärbtes Pulver, das sich bei mehrtägigem Aufbewahren dunkler färbt. Ausbeute 9.9 g.

Die besten Resultate erhielten wir bei der Einwirkung des nach dem Verfahren von Brühl¹⁾ leicht und bequem darstellbaren und durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten alkoholfreien Natriumäthylats.

C) 2.3 g metallisches Natrium werden durch Schütteln unter ca. 50 ccm trockenem siedendem Xylol verstäubt, nach dem Erkalten das Xylol abgegossen, mit trockenem Äther einige Mal nachgewaschen und sodann der erhaltene Natriumstaub in 230 ccm absolutem Äther suspendiert. Die Mischung wird am Rückflußkühler zu gelindem Sieden erhitzt und allmählich 5 g absoluter Alkohol hinzuzuließen lassen. Nach 2—3-stündigem Kochen ist der graue Natriumstaub völlig in weißes Äthylat verwandelt. Nach dem Erkalten wird die so erhaltene ätherische Suspension alkoholfreien Alkoholats unter Kühlung und Umschütteln in eine Lösung von 13 g Diazoessigester in der 10-fachen Menge Äther eingegossen. Das weiße Äthylat verwandelt sich rasch in einen lockeren gelben Niederschlag von Natrium-pseudodiazoessigester; derselbe wird nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 14 g.

Die Farbe des so gewonnenen Salzes ist nur wenig dunkler, wie die des Kaliumsalzes und heller, als die der nach A) und B) dargestellten Produkte. Die besondere Reinheit des Salzes gibt sich weiter dadurch zu erkennen, daß wir bei demselben, ähnlich wie bei dem Kaliumsalz, wenn auch weniger häufig, schon beim Einlassen von Luft in den die Substanz enthaltenden Exsiccator oder beim offenen Abwägen größerer Mengen des Salzes auf der Wage genau die gleiche plötzliche Zersetzung beobachteten, unter starkem Aufblähen und Entwicklung einer weißen Rauchwolke von intensivem Isonitrilgeruch.

A) I. 0.4090 g Sbst.: 68.6 ccm N (18°, 763 mm). — 1.0704 g Sbst.: 0.4589 g Na_2SO_4 . — 0.6463 g Sbst.: 0.2811 g Na_2SO_4 .

II. 0.1792 g Sbst.: 31.1 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1903 g Sbst.: 32.5 ccm N (19°, 749 mm). — 0.4990 g Sbst.: 0.3170 g Na_2SO_4 . — 0.6670 g Sbst.: 0.4220 g Na_2SO_4 .

B) I. 0.2436 g Sbst.: 40.9 ccm N (18°, 750 mm). — 0.8110 g Sbst.: 0.3918 g Na_2SO_4 . — 0.6619 g Sbst.: 0.3239 g Na_2SO_4 .

¹⁾ Diese Berichte 37, 2066 [1904].

II. 0.2852 g Sbst.: 46.0 ccm N (19°, 753 mm). — 0.2601 g Sbst.: 40.0 ccm N (17°, 755 mm). — 0.6971 g Sbst.: 0.3587 g Na_2SO_4 . — 0.6564 g Sbst.: 0.3375 g Na_2SO_4 .

III. 0.3230 g Sbst.: 53.6 ccm N (17°, 752 mm). — 0.5337 g Sbst.: 0.2574 g Na_2SO_4 .

C) I. 0.3968 g Sbst.: 64.5 ccm N (14°, 740 mm). — 0.7029 g Sbst.: 0.3207 g Na_2SO_4 .

II. 0.3859 g Sbst.: 64.6 ccm N (20°, 748 mm). — 0.6518 g Sbst.: 0.2893 g Na_2SO_4 . — 0.3223 g Sbst.: 0.1421 g Na_2SO_4 .

III. 0.2216 g Sbst.: 36 ccm N (19°, 746 mm). — 0.6887 g Sbst.: 0.3040 g Na_2SO_4 .

IV. 0.1932 g Sbst.: 30.9 ccm N (17.5°, 741 mm). — 0.5393 g Sbst.: 0.2360 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (318). Ber. N 17.61. Na 14.47.

Gef. A) I. N 19.45, Na 13.90, 14.10.

» » II. » 19.86, 19.34, » 20.60, 20.52.

Gef. B) I. N 19.13, Na 15.67, 15.87. C) I. N 18.62, Na 14.80.

» » II. » 18.37, 17.73, » 16.69, 16.67. » II. » 18.84, » 14.39, 14.30.

» » III. » 19.05, » 15.62. » III. » 18.32, » 14.31.

» » » » IV. » 18.05, » 14.19.

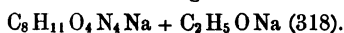
Während der Metallgehalt bei verschiedenen Analysen derselben Substanzprobe gleich gefunden wurde, zeigten sich bei dem Stickstoffgehalt größere Abweichungen. Dieselben erklären sich dadurch, daß die schwer verbrennliche und darum zur Analyse mit Bleichromat innig gemischte Substanz doch schon beim Überleiten von kalter Kohlensäure geringe Mengen Stickstoff verliert. Auch die bei den Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung erhaltenen Ergebnisse stimmen unter einander nicht gut überein; der bei A) II gefundene hohe Natriumgehalt beruht jedenfalls auf einer Beimengung unveränderten Natriumäthylats. Die bei Substanz B) erhaltenen Werte passen zwar annähernd auf die von Hantzsch und Lehmann angenommene Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNaN}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (N 19.31, Na 15.86), indessen erwies sich gerade dieses Präparat schon durch seine dunkle Farbe als weniger rein. Auch bei der reinsten Substanz C) führen die Analysen, ganz wie bei dem Kaliumsalz, zu keinem ganzzahligen Verhältnis zwischen Stickstoff und Natrium; während der Metallgehalt annähernd der von uns angenommenen Zusammensetzung eines Additionsprodukts von 1 Mol. Natriumäthylat an 1 Mol. Natriumpseudodiazoesigester entspricht, wurde der Stickstoffgehalt stets bis zu 1% höher gefunden.

Das Natriumsalz gleicht in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten ganz dem Kaliumsalz. Die tiefrote wäßrige Lösung wird durch

Säuren in gleicher Weise schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt.

Die Spaltungsprodukte des Salzes bei der Hydrolyse wurden in der bei dem Kaliumsalz näher beschriebenen Weise quantitativ bestimmt; zu diesen Zersetzungen stellten wir die Substanz nach dem unter C) beschriebenen Verfahren dar.

1.4985 g Sbst. gaben, 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, 63.5 ccm N (18°, 744 mm). — 1.5927 g Sbst. gaben, 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, 62.5 ccm N (18°, 768 mm); die salzsaure Lösung lieferte 0.34 g Benzaldazin und 0.16 g NH_4Cl .



Ber. für 1 Mol. N 8.80.

Gef. N als Gas » 4.79, 4.58.

» » » Hydrazin + Ammoniak 2.9 + 2.6 = 5.5.

In Form von Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak werden somit bei der Hydrolyse etwa 10% Stickstoff erhalten; der noch fehlende Rest, ca. 7%, geht in anderweitige Verbindungen über.

Die nachstehende Analyse beweist, daß die salzsaure Lösung des Salzes nach der Zersetzung in der Tat noch die erwartete Menge Stickstoff enthält.

0.5917 g Sbst. wurden mit einer Mischung von 2 ccm konzentrierter Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, die gelbrote saure Lösung quantitativ in ein geräumiges Porzellanschiff übergeführt und im Vakuum zur Trockne verdunstet; in dem teils krystallinischen, teils schmierigen Rückstand wurde nach dem Überschichten mit Bleichromat der Stickstoff nach Dumas bestimmt.

0.5917 g Sbst.: 73.3 ccm N (18°, 741 mm), entsprechend 13.94% N.

Gef. als Gesamtstickstoff C) I. bis IV. ca. 18.5%.

Gef. als Gas 4.6; im Rückstand 13.94, also Gesamtstickstoff 18.54%.

Beim Kochen des Natriumsalzes in wäßriger Lösung mit verdünnter Salzsäure entweicht neben Stickstoff auch Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde; die außerdem gebildete Oxalsäure wurde in der früher angegebenen Weise quantitativ bestimmt.

2.1695 g Sbst. gaben, mit verdünnter Salzsäure gekocht, 0.2421 g CaO .
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Gef. 18.08.

Zersetzung der Alkalisalze des Pseudodiazoessigesters mit verdünnten Säuren in der Kälte.

1. Untersuchung der wäßrigen Lösung: Nachweis von Glyoxylsäureester.

Wegen der großen Unbeständigkeit des trocknen Kaliumsalzes bedienten wir uns zu den nachfolgenden Versuchen der frisch dargestellten, noch ätherfeuchten Substanz. Diese wurde in Eiswasser gelöst und die rote wäßrige Lösung von dem darüber stehenden Äther getrennt.

Eine Lösung des Kaliumsalzes aus 3.9 g met. Kalium in 150 ccm Wasser wird mit 14 ccm verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt. Die rote Lösung trübt sich zunächst unter deutlicher Gasentwicklung; das abgeschiedene Öl setzt sich bei mehrmaligem Durchschütteln an der Gefäßwandung als zähe, braunrote Schmiere fest. Die klare, gelbrote Flüssigkeit wird abgossen und eine Lösung von 7 g salzsaurem Phenylhydrazin in der 10-fachen Menge Wasser hinzugefügt. Die Mischung trübt sich sofort; nach kurzer Zeit scheiden sich braune Blättchen aus, die sich bei mehrstündigem Stehen noch beträchtlich vermehren. Der Niederschlag wird nach eintägigem Stehen abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2.53 g, entsprechend 13.2 %.

Die erhaltene Substanz begann gegen 110° zu sintern und schmolz bei 122° zu einer roten Flüssigkeit. In Äther, Alkohol und Chloroform ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich; von Benzol, Ligroin und Wasser wird dieselbe sukzessive immer schwerer aufgenommen. Durch Umkrystallisieren aus der 15-fachen Menge verdünnten Alkohols (1 : 1) wurden glänzende, gelbe Blätter erhalten, die nunmehr scharf bei 129.5° schmolzen, in Übereinstimmung mit den früheren Angaben über den Schmelzpunkt des Glyoxylsäureesterphenylhydrazons¹⁾. Auch die Analyse ergab auf das erwartete Hydrazon stimmende Werte:

0.1739 g Sbst.: 0.3968 g CO_2 , 0.0989 g H_2O . — 0.2775 g Sbst.: 36.4 ccm N (18° , 757 mm). — 0.1625 g Sbst.: 21.2 ccm N (19° , 753 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (192). Ber. C 62.50, H 6.25, N 14.58.
Gef. » 62.23, » 6.36, » 15.09, 14.86.

Zur weiteren Charakterisierung des so erhaltenen Phenylhydrazons des Glyoxylsäureesters wurde es in das gleichfalls bereits bekannte Phenylhydrazon der Glyoxylsäure vom Schmp. $142\text{--}143^\circ$ übergeführt.

3.84 g gepulvertes Hydrazon wurden mit einer Lösung von 1.3 g reinem Kali in der 10-fachen Menge Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt; die erhaltene dunkelrote Lösung schied beim Ansäuern mit 5 ccm verdünnter Salzsäure unter Kühlung das gebildete Glyoxylsäure-phenylhydrazon zunächst als Öl ab, das aber sofort zu einer grauen, krystallinischen Masse erstarrte. Erhalten wurden 3.24 g. Zur Analyse wurde die Substanz möglichst rasch aus viel heißem Wasser umkrystallisiert; die beim Erkalten abgeschiedenen gelben Nadeln schmolzen scharf bei $142\text{--}143^\circ$, waren im Gegensatz zu dem Esterhydrazon in verdünnter Natronlauge schon in der Kälte leicht löslich und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften des bekannten Glyoxylsäure-phenylhydrazo

¹⁾ Reissert, diese Berichte 28, 1232 [1895].

0.2199 g Sbst.: 33.4 ccm N (16°, 742 mm).

$C_8H_8O_2N_2$ (164). Ber. N 17.07. Gef. N 17.28.

Noch bessere Ausbeuten an Glyoxylsäureester-phenylhydrazon erhält man, wenn man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis eben zum Sieden erhitzt, wobei die ausgeschiedene Schmiere fast völlig in Lösung geht, darauf rasch abkühlt, filtriert und das Filtrat mit Phenylhydrazinchlorhydrat stehen läßt.

Aus 3.9 g met. Kalium dargestelltes Salz lieferte so beim Lösen in 150 ccm Wasser und Ansäuern mit 11 ccm konzentrierter Salzsäure bei zwei Versuchen 3.95 g und 3.91 g Hydrazon, entsprechend 20.6 und 20.4 %.

Bei längerem Kochen unter Anwendung eines großen Säureüberschusses wird kein Glyoxylsäureester-phenylhydrazon erhalten, da der abgespaltene Glyoxylsäureester unter Verseifung hierbei durch das vorhandene Hydrazin zu Oxalsäure oxydiert wird.

Auch das Natriumsalz spaltet, ganz ähnlich dem Kaliumsalz, mit verdünnten Säuren schon in der Kälte Glyoxylsäureester ab.

14.2 g Natriumsalz gaben 2.56 g Glyoxylsäureesterphenylhydrazon, entsprechend 14.9 %.

14.0 g Natriumsalz gaben 2.54 g Glyoxylsäureesterphenylhydrazon, entsprechend 15.0 %.

Wir haben weiter das Verhältnis von Hydrazin zu Glyoxylsäureester bei der Zersetzung des Natriumsalzes mit kalter verdünnter Schwefelsäure bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die wäßrige Lösung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, von der ausgeschiedenen Schmiere abgossen und in zwei Hälften geteilt; in der einen Hälfte wurde das entstandene Hydrazin mit Benzaldehyd in Benzaldazin übergeführt und in der anderen Hälfte der gebildete Glyoxylsäureester als Phenylhydrazon abgeschieden. Das Filtrat vom Benzaldazin enthielt beträchtliche Mengen Ammoniumsalz, die gleichfalls quantitativ bestimmt wurden und darauf schließen lassen, daß schon in der Kälte entsprechende Mengen Glyoxylsäureester und Hydrazin eine weitere Umwandlung (siehe oben) erfahren.

I. Auf 0.82 g Benzaldazin wurden erhalten 0.48 g Hydrazon. — II. Auf 0.29 g Benzaldazin wurden erhalten 0.55 g Hydrazon.

N_2H_4 auf 2 CHO.COOC₂H₅. Ber. Hydrazon I. 0.59, II. 0.54 g.
Gef. » I. 0.48, II. 0.55 »

Auf 1 Mol. Hydrazin entstehen somit 2 Mol. Glyoxylsäureester, wie bei der Spaltung eines Pseudodiazoessigesters zu erwarten ist.

2. Untersuchung des abgeschiedenen Öls.

Bei der Zerlegung der wäßrigen Lösung der Alkalisalze mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte entsteht eine braunrote, schmie-

rige, in Äther leicht lösliche Masse. Hantzsch und Lehmann¹⁾ betrachten das so erhaltene Produkt als unbeständigen, in seiner Zusammensetzung aber dem ursprünglichen Salz entsprechenden, freien Ester und geben zugleich an, daß sich durch Zerlegung der Alkalisalze in ätherischer Suspension mit verdünnter Schwefelsäure eine schwach gelbliche, etwas haltbarere Lösung des Esters erhalten läßt. Die von uns bei der Zersetzung mit Säuren beobachtete Stickstoffentwicklung läßt von vornherein vermuten, daß diese Annahme nicht zutrifft, daß vielmehr die erhaltene Substanz ein Umwandlungsprodukt des Esters sein dürfte.

Wir fanden, daß in der Tat auch beim Schütteln der ätherischen Suspension der Alkalisalze des Diazoessigesters mit verdünnter Schwefelsäure stets beträchtliche Mengen Stickstoff entwickelt werden, während zugleich der Äther keine gelbe, sondern eine tief rote Färbung annimmt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die trockne Lösung gab, entsprechend den Angaben von Hantzsch und Lehmann, mit ätherischem Kaliumalkoholat sofort wieder einen gelben Niederschlag, der gleich dem ursprünglichen Salz in Wasser mit roter Farbe leicht löslich war, aber bei der Analyse ganz andere Zahlen lieferte (Gef. N 15 23, K 13.11). Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine braunrote, zähe Masse. Auch diese gab, in absolutem Äther gelöst, mit Kaliumalkoholat eine gelbe Fällung eines Kaliumsalzes von ähnlichem Aussehen wie das ursprüngliche. Versuche, den erhaltenen Ester durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen, blieben erfolglos, da hierbei Glyoxylsäureester abgespalten wird, der mit den Wasserdämpfen übergeht und leicht in Form seines in Wasser schwer löslichen Hydrazons nachgewiesen werden kann. Da es nicht gelang die Substanz zu reinigen, mußten die Analysen mit dem Rohprodukt ausgeführt werden. Substanz I war aus dem Kaliumsalz, Substanz II aus dem Natriumsalz dargestellt.

I. 0.3410 g Sbst.: 53.5 ccm N (16°, 750 mm), entsprechend 18.05 % N.

II. 0.3981 g Sbst.: 63 ccm N (17°, 752 mm), entsprechend 18.17 % N.

Die beiden, mit verschiedenen Substanzproben ausgeführten Analysen zeigen unter einander gute Übereinstimmung, weichen aber beträchtlich ab von dem für Isodiazoessigester bzw. Pseudodiazoessigester verlangten Wert 24.6 % N.

Das Produkt wird von kaltem Wasser nur sehr wenig aufgenommen, in Alkohol und Äther ist dasselbe dagegen spielend löslich. Nach Hantzsch und Lehmann wird die Substanz allmählich

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2514 [1901].

in Äther völlig unlöslich, dafür aber in Wasser sehr leicht löslich; der von uns erhaltene Ester behielt auch nach mehrwöchentlichem Aufbewahren die anfängliche Leichtlöslichkeit in Äther bei.

Das Kaliumsalz aus 3.9 g metallischem Kalium gab, in 150 ccm Äther suspendiert und mit einer Mischung von 30 ccm verdünnter Schwefelsäure und 70 ccm Wasser geschüttelt, 7.8 g Ester. Aus der schwefelsauren Lösung wurden mit Phenylhydrazin 2.11 g des früher beschriebenen Hydrazons erhalten.

Das Natriumsalz aus 2.3 g metallischem Natrium gab ebenso 5 g Ester und außerdem 2.56 g Hydrazon.

Beim Kochen des Esters mit verdünnter Schwefelsäure geht derselbe allmählich unter schwacher Gasentwicklung in Lösung; die dabei erhaltenen Mengen Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak wurden quantitativ bestimmt.

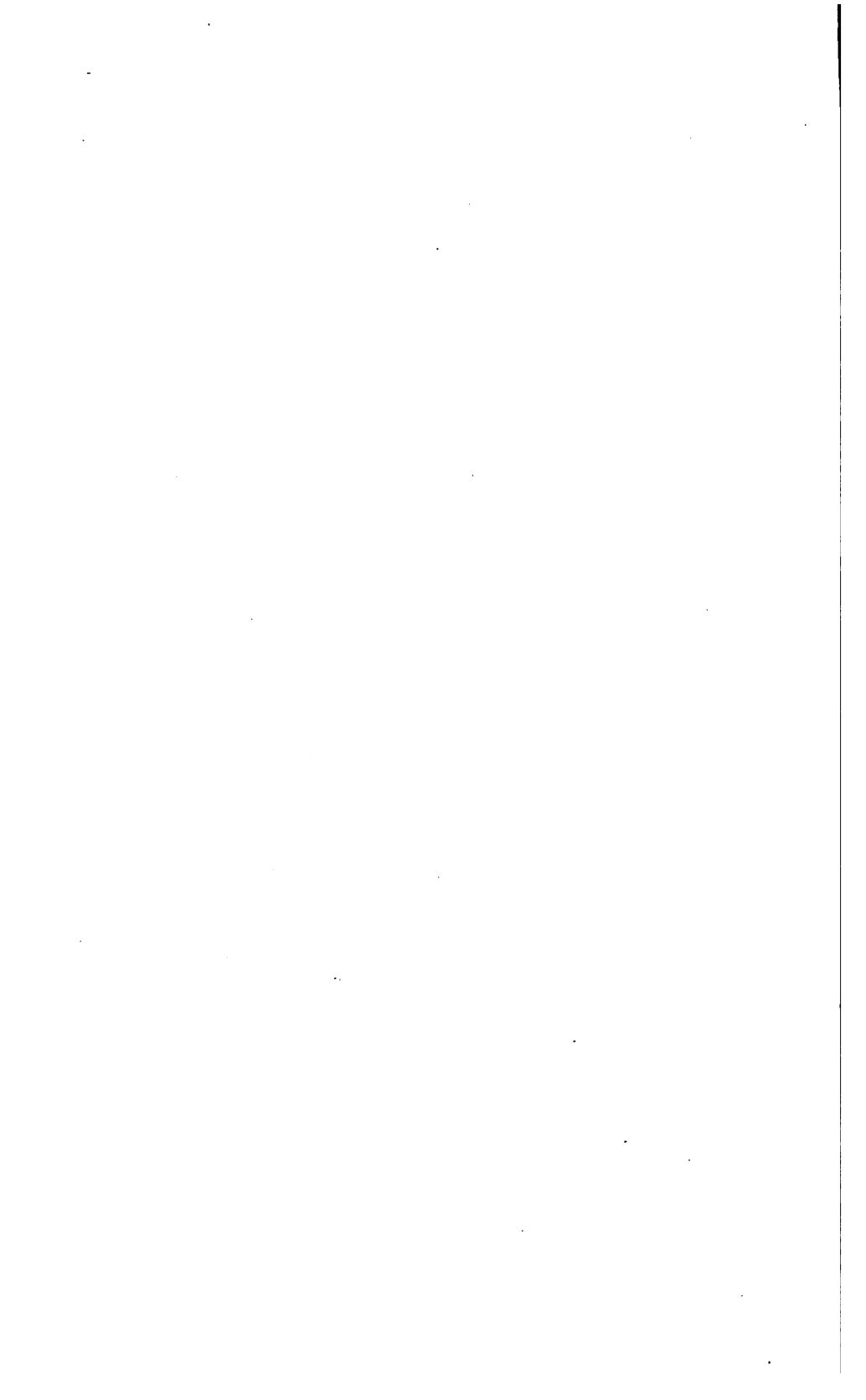
I. 1.26 g Sbst. bei 1-stündigem Kochen: 15.2 ccm N (17° , 749 mm), entsprechend 1.4 % N.

II. 2.37 g Sbst. bei 1-stündigem Kochen: 32 ccm N (16° , 750 mm), entsprechend 1.5 % N, ferner 0.24 g Benzaldazin, entsprechend 1.4 % N und 0.30 g NH_4Cl , entsprechend 3.3 % N.

Gef. Gesamtstickstoff 18.1 %. Gef. bei der Hydrolyse 6.2 %.

Bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure läßt sich in der sauren Lösung Glyoxylsäureester nachweisen; die Lösung in alkoholischer Salzsäure scheidet beim Erhitzen rasch einen weißen, kristallinen Niederschlag ab, der aus einem Gemenge von Hydrazinhydrochlorid und Ammoniumchlorid besteht.

Da sich das bei der Zerlegung der Alkalisalze des Pseudodiazoessigesters mit Säuren erhaltene Öl nicht reinigen ließ, versuchten wir zunächst, daraus die entsprechende Säure durch Verseifung zu gewinnen. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Barytwasser schied sich sofort ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Bariumsalz aus, das aber den Analysen zufolge gleichfalls keine einheitliche Verbindung darstellt. In verdünnter Salzsäure ist dieses Bariumsalz leicht löslich; eine Abscheidung der freien Säure findet hierbei nicht statt. Auch die Versuche, den öligen Ester durch Überführung in sein Amid zu charakterisieren, waren ohne Erfolg. Sättigt man die alkoholische Lösung des Öles mit trockenem Ammoniakgas, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen ein dunkelbrauner Niederschlag ab; derselbe ist bis auf einen geringen Rest in warmem Wasser leicht löslich zu einer braunroten Flüssigkeit, die aber beim Erkalten nur Spuren einer gallertartigen Masse abscheidet.



SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXI. HEFT 13.

19.

520. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter
dem Einfluß von Alkalien.

(Zusammenfassende Abhandlung)

BERLIN 1908.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

[The main body of the page contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the paper. The text is too light to transcribe accurately.]

**520. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter
dem Einfluß von Alkalien.**

[Zusammenfassende Abhandlung¹⁾].

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Mit den vorstehenden Abhandlungen haben wir das vor 2 Jahren wieder aufgenommene Studium der Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigester der Hauptsache nach zum Abschluß gebracht. Die große Zahl und Mannigfaltigkeit der von uns hierbei neu aufgefundenen Verbindungen und die Änderungen bezüglich der Auffassung mancher schon früher bekannter Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters, zu denen wir im Verlaufe unserer Untersuchungen gelangten, veranlaßt uns, die erhaltenen Ergebnisse im Folgenden nochmals in Kürze zusammenzufassen. Zur Erleichterung der Übersicht fügen wir der rationellen Bezeichnung der Verbindungen die seither üblichen empirischen Namen in []-Klammern bei, während die früher gebrauchten unrichtigen Bezeichnungen in ()-Klammern folgen.

Die Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigester nimmt je nach den Bedingungen einen ganz verschiedenen Verlauf. Mit verdünnter Kali- oder Natronlauge in der Kälte erfolgt normale Verseifung zu diazoessigsäurem Alkali²⁾; verdünntes Ammoniak liefert entsprechend

¹⁾ Vergl. die früheren Arbeiten: Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller: Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid, diese Berichte **39**, 3410 [1906]. Nachtrag zu unserer Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid«, diese Berichte **39**, 3776 [1906]. Über das 1.2.4.5-Tetrazin, diese Berichte **40**, 84 [1907]. Über die sogenannte Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure und das zugehörige Bisdiazomethan, diese Berichte **40**, S15 [1907]. Über die Hydrolyse der 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure, diese Berichte **40**, 1176 [1907]. Über 1-N-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäure, diese Berichte **40**, 1194 [1907]. Berichtigung zu den Abhandlungen von Carl Bülow: Beiträge zur Kenntnis des sogenannten «Dihydrotetrazins» und der Zersetzungsprodukte der 1.3-Ketocarbonsäureester-[acylhydrazone], diese Berichte **40**, 1470 [1907]. Über den sogenannten Isodiazoessigester, diese Berichte **41**, 3140 [1908]. Ernst Müller: Über Pseudodiazoessigsäure, diese Berichte **41**, 3116 [1908].

²⁾ Curtius, diese Berichte **18**, 1283 [1885]; Journ. f. prakt. Chem [2] **38**, 408 [1888]. Traube, diese Berichte **29**, 669 [1896]. Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **31**, 2521 [1901]. Müller, diese Berichte **41**, 3116 ff. [1908].

Diazoacetamid¹⁾. Die so erhaltenen Verbindungen sind echte Abkömmlinge der frei nicht existenzfähigen, monomolekularen Diazoessigsäure:



Mit konzentrierter Kalilauge oder flüssigem Ammoniak in der Kälte liefert Diazoessigester unter Polymerisation Verbindungen, die sich von der bimolekularen *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Pseudodiazoessigsäure]²⁾ ableiten:



Das so entstehende Kaliumsalz, das sich ebenso wie aus dem Ester auch aus gewöhnlichem diazoessigsäuren Kalium gewinnen läßt, entspricht wahrscheinlich der Formel



und enthält somit 3 Atome Kalium, von denen 2 die beiden Carboxyle neutralisieren und das dritte das Wasserstoffatom der Methin-Gruppe ersetzt; die mit Ammoniak erhaltene Verbindung stellt entsprechend kein einfaches Amid, sondern das Ammoniumsalz eines solchen dar von der Formel



Gleich flüssigem Ammoniak liefern nach neuesten, seither noch nicht veröffentlichten Beobachtungen auch primäre Aminbasen, wie Methylamin und Äthylamin, mit Diazoessigestern nach kurzem Stehen die Ammoniumsalze der entsprechenden substituierten Amide der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Pseudodiazoessigsäure], während mit den langsamer reagierenden sekundären Aminen, wie Dimethylamin und Piperidin, hierbei fast ausschließlich substituierte Amide der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Bisdiazoessigsäure] entstehen.

Obiges Trikaliumsalz der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure und das Ammoniumsalz ihres Amids spalten mit verdünnter

¹⁾ Curtius, diese Berichte 17, 953 [1884]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 411 [1888]. Curtius, Darapsky und Bockmühl, diese Berichte 41, 349 [1908].

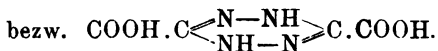
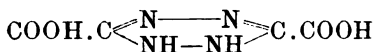
²⁾ Curtius, diese Berichte 18, 1287 [1885]. Silberrad, Journ. Chem. Soc. 81, 598 [1902]. Curtius, Darapsky u. Müller, diese Berichte 39, 3410 [1906]. Müller, diese Berichte 41, 3116 [1908].

Essigsäure das in die Methingruppe eingetretene Alkali leicht ab unter Bildung eines Dikaliumsalzes bzw. des Amids selbst.

Mit Eisessig geht das Dikaliumsalz unter nochmaliger Abspaltung von einem Metallatom in ein saures Monokaliumsalz über. Die freie Säure konnte infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit bisher nicht erhalten werden.

Durch Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Diazoessigester in der Kälte bilden sich gelbe, äußerst unbeständige Estersalze, die sich sehr wahrscheinlich von dem Ester der bimolekularen *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Pseudodiazoessigester] (Isodiazoessigester) ableiten¹⁾.

Beim Erhitzen von Diazoessigester mit konzentrierten Alkalien oder starkem Ammoniak entstehen die Alkalisalze bzw. das Amid der *N*-1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Bisdiazoessigsäure] (Triazoessigsäure)²⁾. Für diese Säure kommt außerdem noch die wahrscheinlich damit tautomere Formel einer *N*-1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure in Betracht:



Die gleichen Verbindungen der *N*-Dihydrötetrazinreihe lassen sich ferner auch durch sukzessive Einwirkung von starkem Alkali auf die entsprechenden Derivate der monomolekularen Diazoessigsäure³⁾, wie der bimolekularen *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Pseudodiazoessigsäure]⁴⁾ gewinnen. So geht z. B. das Amid der letzteren Säure schon bei kurzem Stehen mit verdünntem Alkali unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms in das Amid der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Bisdiazoessigsäure]⁵⁾ über. Diese Umwandlung entspricht ganz der bekannten Umlagerung von Benzolazoverbindungen in Phenylhydrazone.

Aber auch mit der Bildung der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure hat die Reaktion noch nicht ihr Ende erreicht. Durch

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 409 [1888]. Hantzsch und Lehmann, diese Berichte 34, 2506 [1901]. Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 41, 3140 [1908].

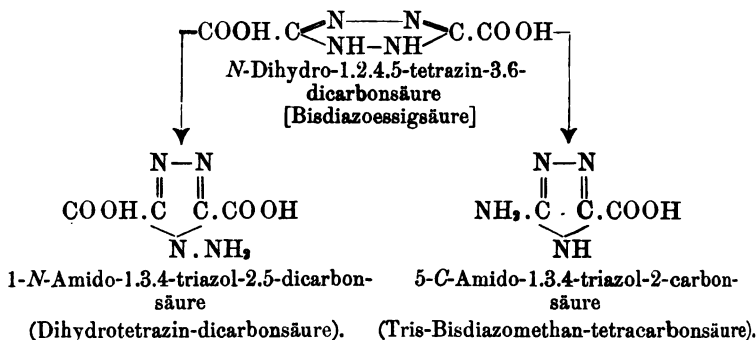
²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 531 [1888]. Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 58 [1900]. Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 3777 [1906]; 40, 87, 826 [1907].

³⁾ Müller, diese Berichte 41, 3116 ff. [1908].

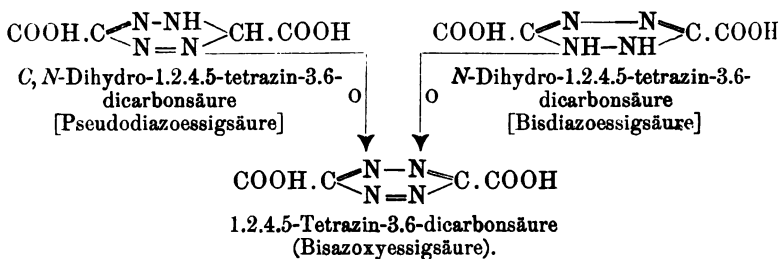
⁴⁾ Ebenda.

⁵⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 3417 [1906].

fortgesetzte Einwirkung stärkster Kalilauge in der Wärme geht nämlich der 6-gliedrige Dihydro-tetrazinring in den 5-gliedrigen Triazolring über unter Bildung von zwei weiteren Säuren, einer mit der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Bisdiazoessigsäure] isomeren Dicarbonsäure des *N*-Amido-triazols und einer Monocarbonsäure des *C*-Amido-triazols¹⁾:



Als Abkömmlinge des 6-gliedrigen 1.2.4.5-Tetrazins lassen sich sowohl die *C,N*-Dihydro- wie die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Pseudo- und Bisdiazoessigsäure] leicht durch Oxydation in ein und dieselbe 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure (Bisazoxyessigsäure)²⁾ überführen:

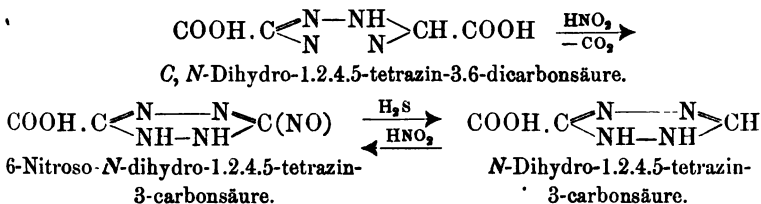


Aus *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure oder ihrem Amid und aus dem Amid der *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure erhält man so durch Einwirkung von salpetriger Säure 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure bzw. deren Amid. Auch durch Anwendung von

¹⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 553 [1888]; Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 75 [1900]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 815, 1194 [1907].

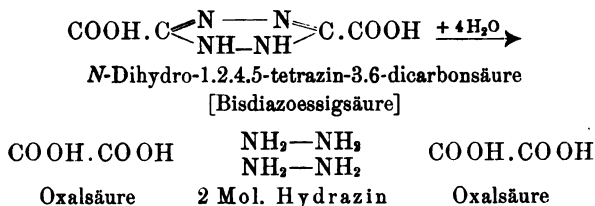
²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 557 [1888]; Hantzsch und Lehmann, diese Berichte 33, 3672 [1900]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 3418 [1906].

Brom lassen sich beide Säuren zu 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure oxydieren unter Zwischenbildung einer Monobrom-dihydro-tetrazindicarbonensäure¹⁾. Salpetrige Säure dagegen wirkt auf *C, N*-Dihydro- und auf *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure in verschiedener Weise ein; während letztere hierbei unter Verlust zweier Wasserstoffatome 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure liefert, geht erstere unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure und unter Eintritt einer Nitrosogruppe in 6-Nitroso-*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-carbonsäure²⁾ über. Diese liefert endlich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff die der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Bisdiazoessigsäure] entsprechende Monocarbonensäure³⁾, welche letztere mit salpetriger Säure wieder in die Nitrosoverbindung zurückverwandelt wird:



Die Hydrolyse der aus Diazoessigester erhaltenen Hydrotetrazine und Tetrazine verläuft stets derart, daß zwei einfach untereinander gebundene Ringstickstoffatome (=N—N=) in Form von Hydrazin abgespalten werden, zwei doppelt untereinander gebundene Ringstickstoffatome dagegen (—N=N—), wie die Azogruppe im Diazoessigester selbst, als freier Stickstoff austreten.

Während *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Bisdiazoessigsäure] bei der Hydrolyse zwei Moleküle Hydrazin liefert⁴⁾,



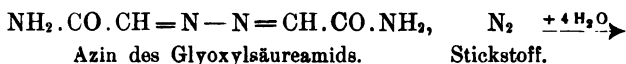
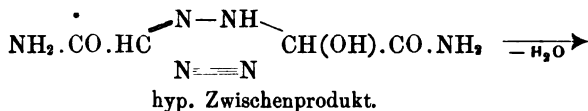
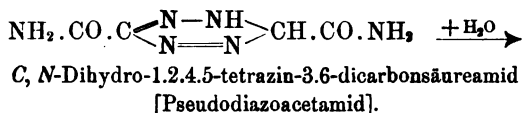
¹⁾ Müller, diese Berichte **41**, 3116 ff. [1908].

²⁾ Ebenda.

³⁾ Ebenda.

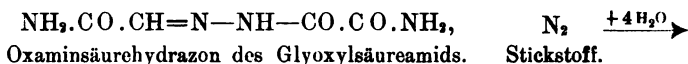
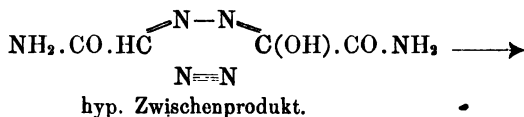
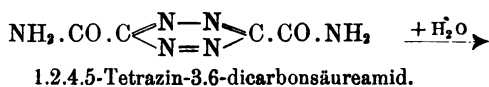
⁴⁾ Curtius, diese Berichte **20**, 1632 [1887]; Curtius und Jay, Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 27 [1889]; Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **34**, 2509 [1901]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3777 [1906].

entsteht aus *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid, das eine Azogruppe enthält, neben einem Mol. Stickstoff ein Mol. Hydrazin; intermediär wird hierbei unter Ringsprengung und erstmaliger Aufnahme, mit nachfolgender Wiederabgabe von einem Mol. Wasser in anderem Sinne, das Azin des Glyoxylsäureamids erhalten¹⁾:



2 NH₃, 2 CO OH. CHO, NH₂—NH₂, N₂
Ammoniak. Glyoxylsäure. 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Stickstoff.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid enthält gleich dem Amid der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure zwei doppelt und zwei einfach unter einander gebundene Ringstickstoffatome. Der danach zu erwartende Verlauf der Hydrolyse liefert unter Austritt von Stickstoff und Umlagerung:



2 NH₃, CO OH. CHO, NH₂—NH₂, CO OH. COOH, N₂
Ammoniak. Glyoxylsäure. 1 Mol. Hydrazin. Oxalsäure. 1 Mol.
Stickstoff.

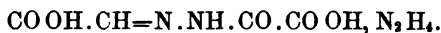
intermediär das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids oder das Amid der Glyoxyl-hydrazinooxalsäure²⁾



¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3410, 3776 [1906]; **40**, 825 [1907].

²⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3421 [1906].

In ähnlicher Weise wie die Amide werden auch die freien Säuren bei der Hydrolyse gespalten; so liefert 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon-säure schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser Glyoxyl-hydrazino-oxalsäure und deren schwer lösliches saures Hydrazinsalz (Hydrazi-essigsäure)¹⁾



Aus Glyoxyl-hydrazinoxalsäure wurde Benzal-hydrazinoxalsäure und hieraus durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure Hydrazino-oxalsäure, $\text{NH}_2\text{.NH. CO. CO OH}$, gewonnen²⁾.

Die oben erwähnten 5 Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien sind Abkömmlinge dreier Ring-systeme. Die Diazoessigsäure ist die Carbonsäure des 3-gliedrigen Di-azomethanringes, die *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure [Pseudodiazoessigsäure] sowie die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure [Bisdiazoessigsäure] stellen Dicarbon-säuren zweier verschiedener 6-gliedriger Dihydrötetrazine dar, während die 1-*N*-Amido-3.4-tri-azol-2.5-dicarbon-säure (Dihydrötetrazindicarbon-säure) und die 5-*C*-Ami-do-1.3.4-triazol-2-carbonsäure (Tris-Bisdiazomethan-tetracarbon-säure) sich von dem 5-gliedrigen *N*-Amido- bzw. *C*-Amido-1.3.4-triazol ableiten.

Man sollte erwarten, aus diesen Carbonsäuren beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden freien Ringe zu erhalten. Nun ist aber sowohl die monomolekulare Diazoessigsäure, wie die bimolekulare *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure [Pseudodiazoessigsäure] nur in Form ihrer Salze oder Amide existenz-fähig, von den beiden zu Grunde liegenden Ringen wurde bis jetzt nur das 3-gliedrige Diazomethan auf anderem Wege erhalten. Die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure [Bisdiazoessigsäure] ver-liert zwar beim Erhitzen 2 Mol. Kohlensäure; an Stelle des erwar-teten *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazins entsteht aber hierbei durch gleich-zeitige Umlagerung 1-*N*-Amido-3.4-triazol (Trimethintriazimid, Di-hydrötetrazin)³⁾, die gleiche Verbindung, die auch aus 1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbon-säure (Dihydrötetrazindicarbon-säure) beim Erhitzen

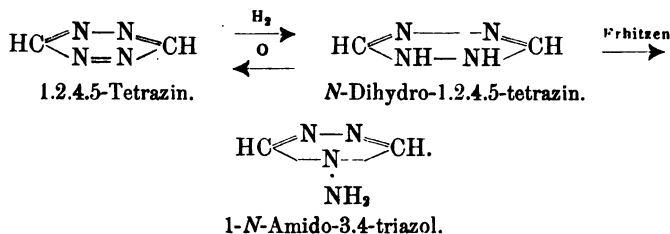
¹⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **33**, 3680 [1900]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1176 [1907].

²⁾ Curtius, Darapsky u. Müller, diese Berichte **40**, 1180 [1907].

³⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt Chem. [2] **38**, 548 [1888]. Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, 80 [1900]. Bülow, diese Berichte **39**, 2618, 4106 [1906].

hervorgeht¹⁾, während 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol-2-carbonsäure (Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure) in normaler Weise unter Abspaltung von Kohlensäure 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol (Bisdiazomethan) liefert²⁾. Auch die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-monocarbonsäure verliert beim Erhitzen Kohlendioxyd, geht dabei aber nicht in das erwartete *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin, sondern gleichfalls in 1-*N*-Amido-3.4-triazol³⁾ über.

Auf einem Umwege ist es uns aber doch gelungen, *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin, das erste, wirkliche Dihydotetrazin⁴⁾, darzustellen, nämlich durch Reduktion des 1.2.4.5-Tetrazins, das in normaler Weise aus der entsprechenden Dicarbonsäure beim Erhitzen entsteht. Das so erhaltene *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin lagert sich bereits bei gelindem Erwärmen in 1-*N*-Amido-3.4-triazol um:



Diese Beobachtung erklärt, weshalb sowohl die Mono- wie die Dicarbonsäure des *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazins beim Erhitzen 1-*N*-Amido-3.4-triazol liefern.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 1196 [1907].

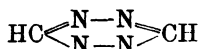
²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 553 [1888]. Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 80 [1900]. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 89, 1268 [1906]. Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 832 [1907].

Nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann (diese Berichte 34, 2522 [1901]) polymerisiert sich Diazomethan im Sonnenlichte zu Bisdiazomethan, d. h. zu 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol. Wir können diese Beobachtung nicht bestätigen; Diazomethan zerfällt vielmehr hierbei beinahe völlig in Äthylen und Stickstoff. Eine in ein Glasrohr eingeschlossene ätherische Lösung von Diazomethan wurde, dem Sonnenlichte ausgesetzt, in kurzer Zeit entfärbt. Beim Öffnen zeigte sich sehr starker Druck; beim Verdunsten der Lösung hinterblieb dagegen nur eine sehr geringe Menge eines sich fettig anführenden, klebrigen Rückstandes; 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol ließ sich darin nicht nachweisen.

³⁾ Müller, diese Berichte 41, 3116 ff. [1908].

⁴⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 86, 836 [1907].

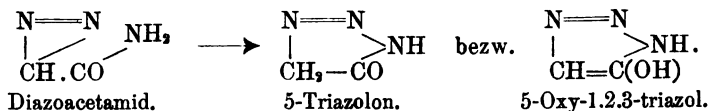
Besonderes Interesse unter den dargestellten Ringen besitzt das 1.2.4.5-Tetrazin¹⁾



selbst als Stammsubstanz der schon länger bekannten dialkylierten 1.2.4.5-Tetrazine²⁾ und aller von uns näher untersuchten hexacyclischen Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters³⁾.

Zu höchst bemerkenswerten Ergebnissen führte endlich auch die Einwirkung von Alkali und von Hydrazin auf Diazoacetamid bzw. Diazoessigester.

Wie bereits oben erwähnt, liefert Diazoessigester mit verdünntem wäßrigen Ammoniak in der Kälte das monomolekulare Diazoacetamid; letzteres lagert sich bei gelindem Erwärmen mit Alkali in 5-Triazolol bzw. 5-Oxy-1.2.3-triazol⁴⁾ um:



Der unbeständige 3-gliedrige Diazomethanring geht hierbei in den beständigen 5-gliedrigen 1.2.3-Triazolring über. Diese merkwürdige Reaktion wurde von Curtius und Thompson⁵⁾ zuerst bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester beobachtet und die so entstandene 5-Triazolol-1-essigsäure irrtümlicher Weise anfangs

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 84 [1907].

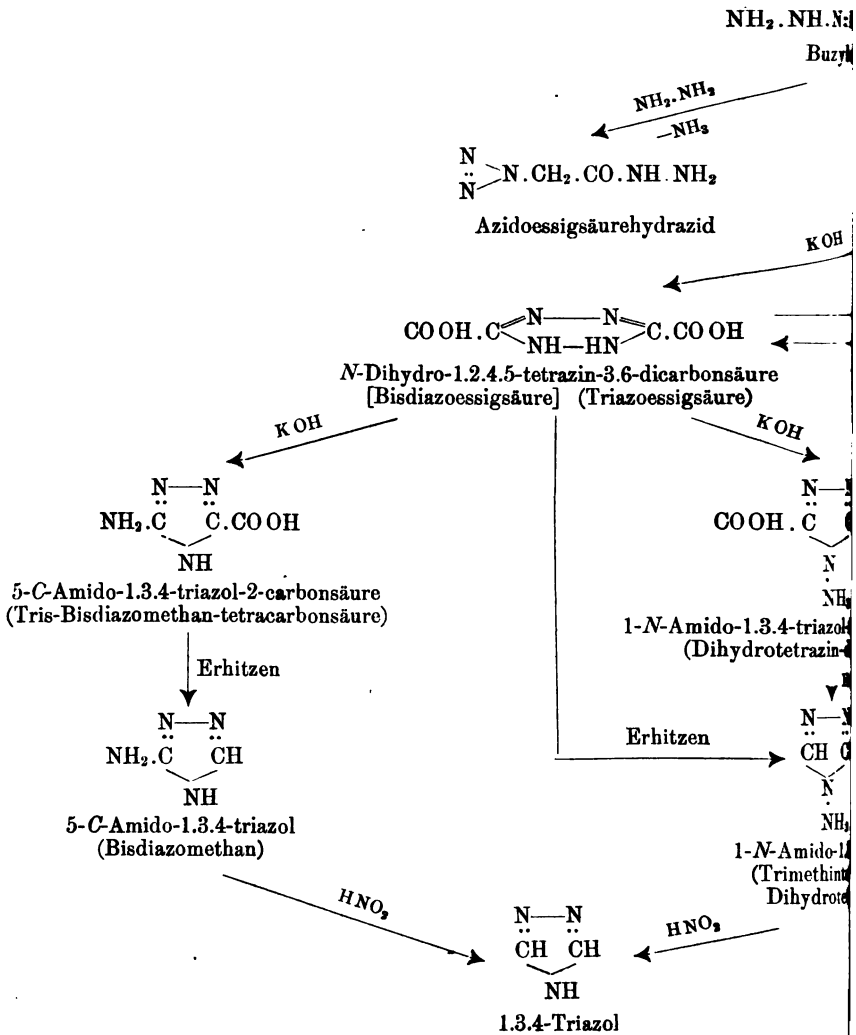
²⁾ Pinner, Ann. d. Chem. **297**, 221 [1897].

³⁾ Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß die früher beschriebene Reinigung des Tetrazins durch Sublimation des Rohproduktes über Baryt keineswegs gefahrlos ist. Während hierbei seither nie eine gewaltsame Zersetzung erfolgte, beobachteten wir neustens unter Anwendung einer etwas größeren Menge, 0,7 g, Tetrazin eine äußerst heftige Explosion: Das die Mischung enthaltende in ein Ölbad eingesenkte Reagensrohr wurde völlig zertümmert, das Öl mehrere Meter weit im Zimmer umhergeschleudert und außerdem der starkwandige eiserne Tiegel, in dem sich das Öl befand, mit solcher Gewalt nach unten gestoßen, daß er nicht allein rings um den ihn tragenden Eisenring stark abgekröpft, sondern sogar der darunter stehende Brenner mehrere Zentimeter tief durch den Boden in den Tiegel hineingetrieben und der dreiarmlige Schornsteinhalter beinahe glatt abgescheert wurde.

Wir haben weiter gefunden, daß Tetrazin im Lichte sich ziemlich rasch zersetzt, während es sich im Dunkeln lange Zeit unverändert aufbewahren läßt.

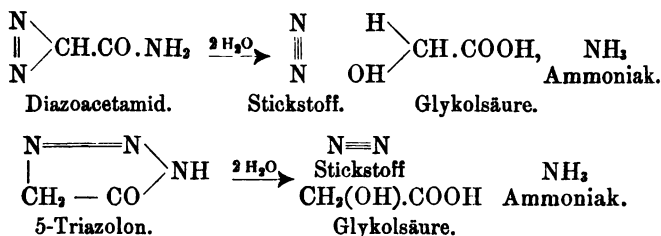
⁴⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 4140 [1906].

⁵⁾ Ebenda 3398; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3782 [1906].

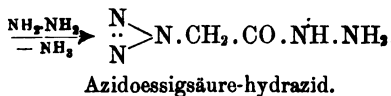


¹⁾ In der Tabelle sind die einzelnen Verbindungen mit ihren rationellen richtigen in () Klammer beigelegt.

als Isodiazoacetyl-amidoessigsäure beschrieben. 5-Triazolone enthält gleich dem isomeren Diazoacetamid eine Azogruppe und liefert somit bei der Hydrolyse dieselben Spaltungsprodukte wie dieses — Stickstoff, Glykolsäure und Ammoniak:



Eine weitere interessante Umwandlung erleidet Diazoessigester bei der Einwirkung von Hydrazin; unter heftiger Ammoniakentwicklung entsteht hierbei das Hydrazid der Azidoessigsäure, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung des unbeständigen Buzylenessigesters¹⁾:



Bei dieser eigenartigen Synthese der Azidoessigsäure wird also zunächst der Diazomethanring unter Aufnahme von 1 Mol. Hydrazin aufgespalten, um sich darauf sofort wieder unter Abgabe von 1 Mol. Ammoniak zu dem beständigen 3-gliedrigen Azidringe zu schließen.

Die Tabelle auf S. 3170—3171 zeigt nochmals in übersichtlicher Form die mannigfachen Umwandlungen des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien.

¹⁾ Curtius, Darapsky u. Bockmühl, diese Berichte **41**, 344 [1908].

SONDERABDRUCK.

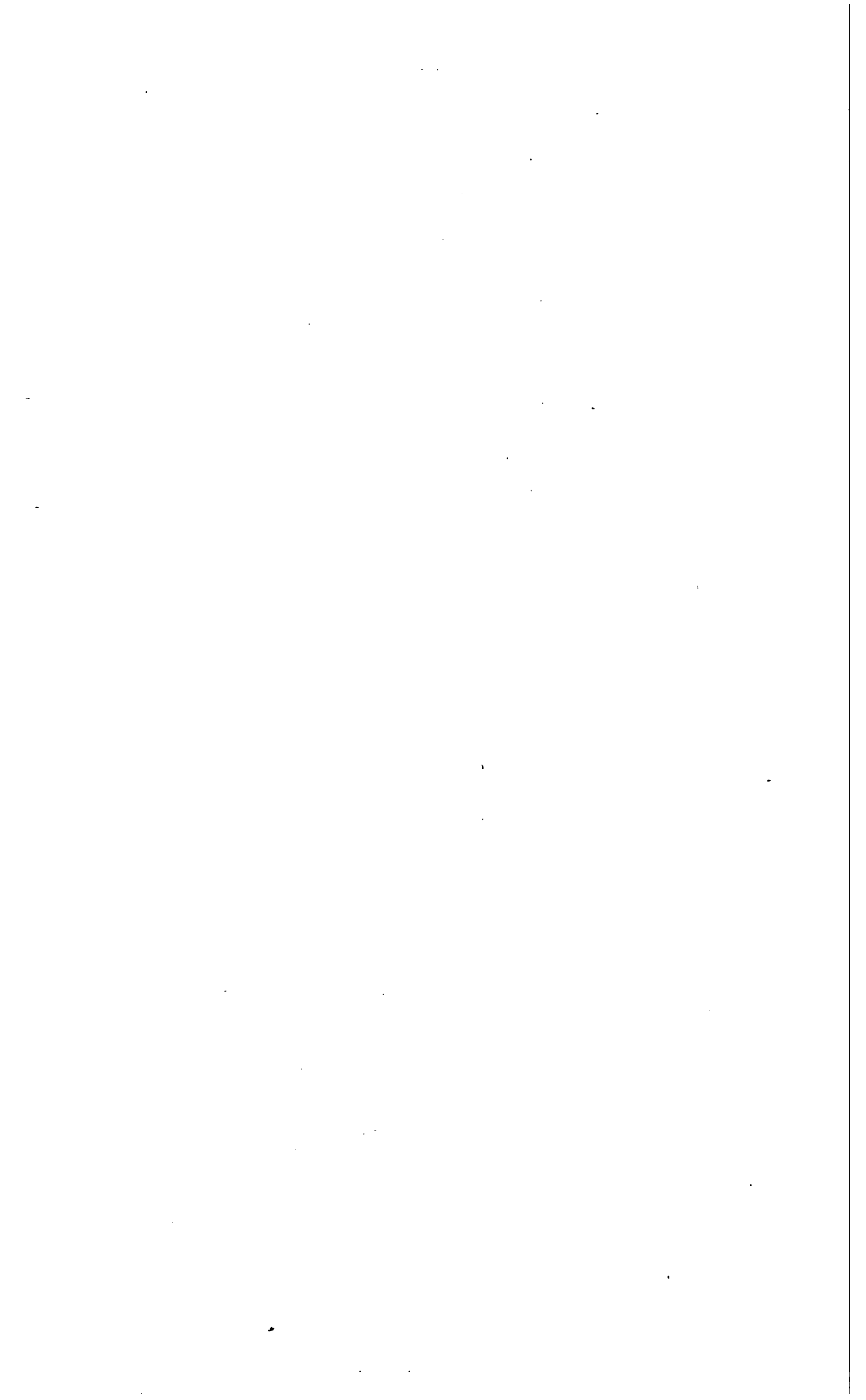
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXII. HEFT 13.

20.

482. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Weitere Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid
(*C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid).

BERLIN 1909.

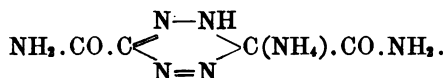
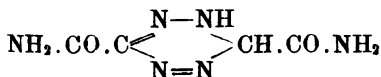


482. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
 Weitere Untersuchungen über das Pseudodiazooacetamid
 (*C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid)¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

In unserer zusammenfassenden Abhandlung: »Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien«²⁾ hatten wir dem Pseudodiazooacetamid und seinem Ammoniumsalz nachstehende Formeln zuerteilt:

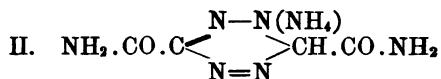
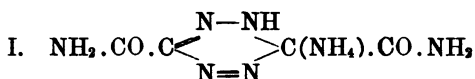


Nach dieser Auffassung besitzt also das Wasserstoffatom der Methingruppe saure Eigenschaften unter dem doppelten Einfluß der benachbarten Carbonyl- und Azogruppe, während nach unserer ursprünglichen Annahme³⁾ das Ammonium im Pseudodiazooacetamid-ammonium den Wasserstoff der Imidogruppe ersetzt.

¹⁾ Vergl. die früheren Arbeiten: diese Berichte **39**, 3410, 3776 [1906]; **41**, 3116 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3161 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **39**, 3425 [1906].

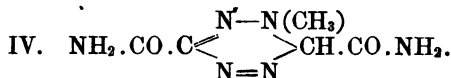
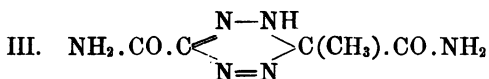
Da auf Grund der seither vorliegenden Beobachtungen eine sichere Entscheidung zwischen den beiden für das Ammoniumsalz in Betracht kommenden Formeln:



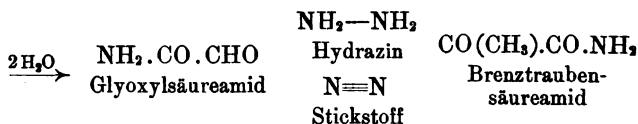
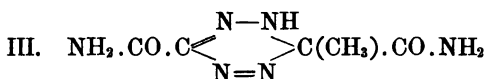
nicht getroffen werden kann, haben wir uns bemüht, durch weitere Untersuchungen die Konstitution der Salze des Pseudodiazoacetamids einwandfrei festzustellen. Wir gingen dabei von folgender Überlegung aus:

Wenn es gelingt, das saure Wasserstoffatom des Pseudodiazoacetamids durch Methyl zu substituieren, so wird das so entstehende Methylderivat bei der Hydrolyse Spaltungsprodukte liefern, die einen sicheren Rückschluß auf die Stellung der Methylgruppe und damit auch des sauren Wasserstoffatoms in der ursprünglichen Verbindung gestatten.

Den obigen Formeln I und II des Pseudodiazoacetamidammoniums entsprechen die nachstehenden Formeln III und IV des Methylpseudodiazoacetamids:



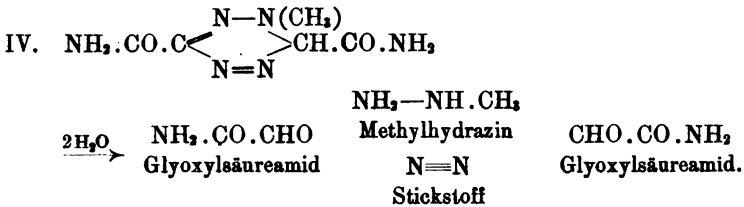
Die Hydrolyse dieser beiden stellungsisomeren Methylderivate muß sich in analoger Weise vollziehen, wie der bereits früher von uns ausführlich untersuchte Zerfall des Pseudodiazoacetamids¹⁾ selbst. Eine Verbindung von Formel III wird somit im Sinne des Schemas:



bei der Hydrolyse neben Glyoxylsäureamid Brenztraubensäureamid, Stickstoff und Hydrazin liefern, während der Körper IV

¹⁾ Diese Berichte 39, 3410 [1906].

hierbei in 2 Mol. Glyoxylsäureamid, Stickstoff und Methylhydrazin zerfallen muß:



Unsere ersten Versuche, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pseudodiazoacetamid Silber Methyl-pseudodiazoacetamid darzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen konnten wir leicht unter Anwendung von Diazomethan als Methylierungsmittel das gesuchte Methylderivat erhalten.

Übergießt man Pseudodiazoacetamid mit ätherischer Diazomethanlösung, so beginnt alsbald in der Kälte lebhaft Stickstoffentwicklung; obwohl hierbei keine Lösung oder anderweitige sichtbare Veränderung eintritt, erweist sich das erhaltene Produkt als gänzlich verschieden von der ursprünglichen Substanz. Während letztere mit salpetriger Säure und anderen Oxydationsmitteln sich sofort intensiv rot färbt unter Bildung des früher beschriebenen 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamids¹⁾ und beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydrazin abspaltet, ist nach der Behandlung mit Diazomethan die Verbindung gegen Oxydationsmittel beständig und liefert bei der Zersetzung mit heißen, verdünnten Säuren kein Hydrazin mehr. Aus den Analysen ergab sich, daß in der Tat, wie zu erwarten war, eine Methylgruppe in das Molekül des Pseudodiazoacetamids bei der Einwirkung von Diazomethan eintritt. Aus der Beständigkeit des erhaltenen Monomethylderivats gegenüber Oxydationsmitteln geht des weiteren hervor, daß die Methylgruppe nicht etwa in eine der beiden Amidgruppen eingetreten sein kann, sondern eins der beiden noch vorhandenen Kernwasserstoffatome ersetzt haben muß, und zwar entweder das Wasserstoffatom der Imido- oder das der Methingruppe des Hydrotetrazin-Ringes. Im ersteren Fall hatte man, nach den zu Anfang gegebenen Ausführungen, bei der Hydrolyse die Bildung von Methylhydrazin, im letzteren Fall diejenige von Hydrazin zu erwarten. Beim Kochen mit verdünnten Säuren lieferte nun das erhaltene Methylderivat kein Hydrazin, dagegen statt dessen eine andere basische Substanz von stark reduzierender Wirkung, deren Identifizierung anfangs Schwierigkeiten bereitete, die aber dann mit aller Sicherheit als Methylhydrazin erkannt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3431 [1906].

Durch diesen Nachweis von Methylhydrazin ist von den beiden, für das Methylpseudodiazoacetamid in Betracht kommenden Formeln III und IV die letztere als richtig erwiesen und damit zugleich auch die Stellung des Metalls in den Salzen des Pseudodiazoacetamids im Sinne der entsprechenden Formel II endgültig festgelegt.

Während Pseudodiazoessigsäure gleich ihrem Amid bei der Hydrolyse glatt in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäureamid zerfällt, verläuft die analoge Spaltung obigen Methyl-pseudodiazoacetamids viel weniger glatt und erinnert hierin an das gleiche Verhalten des Pseudodiazoessigesters, des sogenannten Isodiazoessigesters.

Beim Erwärmen von Methylpseudodiazoacetamid mit Wasser entsteht unter lebhafter Stickstoffentwicklung eine tief gelbbraune Lösung, aus der sich bei längerem Kochen kleine Täfelchen in geringer Menge abscheiden, von der gleichen Zusammensetzung wie die ursprüngliche Substanz, aber verschiedenem Verhalten. Dieselben färben sich nämlich, mit konzentrierter Salpetersäure betupft, sofort intensiv rot und spalten bei der Hydrolyse mit Säuren Hydrazin ab. Diese Verbindung enthält somit noch die beiden Kernwasserstoffatome des Hydro-tetrazinringes und ein Methyl in einer der beiden Säureamidgruppen. Ihre Entstehung ist so zu erklären, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Diazomethan auf Pseudodiazoacetamid in untergeordnetem Maße auch eine der beiden Amidgruppen in Reaktion tritt und das so entstehende Amid-methylamid der *C, N*-Dihydrötetrazinreihe beim Kochen mit Wasser unter dem Einfluß geringer Mengen durch gleichzeitige Verseifung entstandenen Ammoniaks oder Methylamins in das entsprechende *N*_{1,2}-Dihydrötetrazinderivat sich umwandelt¹⁾.

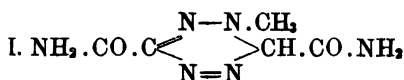
Die beim Kochen von Methyl-pseudodiazoacetamid mit verdünnten Säuren entwickelte Menge Stickstoff beträgt nur etwa die Hälfte der erwarteten; Glyoxylsäureamid läßt sich nur nach ganz kurzem Kochen in der sauren Lösung nachweisen²⁾. Außer dem erwarteten Methylhydrazin entstehen ferner auch geringe Mengen Methylamin, unter dem reduzierenden Einfluß der Glyoxylsäure auf ersteres.

Bei mehrtägigem Stehen der Lösung von Methyl-pseudodiazoacetamid in konzentrierter Salzsäure wurde ein weiteres, gänzlich unerwartetes Spaltungsprodukt erhalten. Die rotbraune, von Salmiakkrystallen durchsetzte Flüssigkeit gab nämlich nach dem Abfiltrieren des Salmiaks beim Schütteln mit Benzaldehyd eine weiße Benzalverbindung, die von geringen Mengen gleichzeitig entstandenen Benzaldazins durch Ausziehen mit Äther leicht getrennt werden konnte. Diese erwies sich merkwürdiger Weise als identisch mit dem von uns

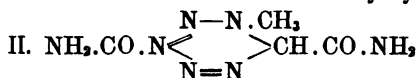
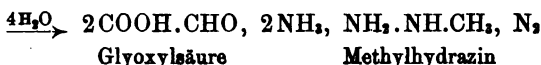
¹⁾ Vergl. diese Berichte 39, 3430 [1906].

²⁾ Vergl. diese Berichte 39, 3412 [1906].

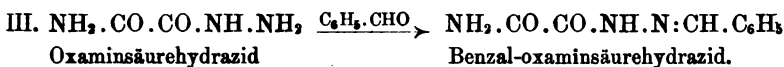
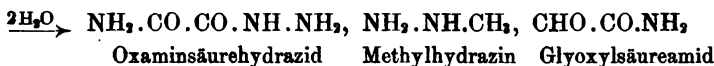
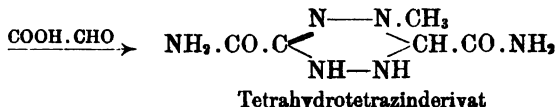
früher bei der Hydrolyse von 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid gewonnenen Benzal-oxaminsäure-hydrazid¹⁾. Die Entstehung dieses Körpers im vorliegenden Falle dürfte so zu erklären sein, daß die durch völlige Auflösung des Ringes gebildete Glyoxylsäure auf noch unveränderte Substanz reduzierend einwirkt, wobei unter Umwandlung der Azo- in die Hydrazogruppe zunächst ein Tetrahydro-tetrazinderivat gebildet wird; dieses dürfte dann hydrolytisch in Methylhydrazin, Glyoxylsäureamid und Oxaminsäure-hydrazid zerfallen, welches letzteres mit Benzaldehyd zu Benzal-oxaminsäure-hydrazid zusammentritt:



Methyl-pseudodiazoacetamid



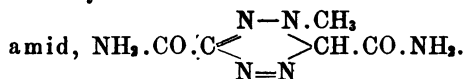
Methyl-pseudodiazoacetamid



Die Einwirkung von Diazoäthan auf Pseudodiazoacetamid verläuft derjenigen von Diazomethan ganz analog; auch hierbei tritt ein Alkylrest in das Molekül ein unter Bildung von *N*-Äthyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid.

Experimentelles.

N-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäure-



8.5 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) *C*,*N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid werden in eine Lösung von 3.1 g (dem $\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge) Diazomethan in 100 ccm Äther eingetragen. Nach kurzer

¹⁾ Diese Berichte 39, 8493 [1906].

Zeit beginnt unter heftiger Stickstoffentwicklung die Entfärbung der anfangs tief gelben Flüssigkeit. Das Amid bleibt scheinbar unverändert. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Substanz abgesaugt, mit Alkohol, dann mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1780 g Sbst.: 0.2152 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1836 g Sbst.: 0.2222 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 51.2 ccm N (20°, 743 mm). — 0.1448 g Sbst.: 57.3 ccm N (17°, 752 mm).

C₅H₈O₂N₆ (184). Ber. C 32.61, H 4.34, N 45.65.
Gef. » 32.97, 33.00, » 4.60, 4.61, » 44.24, 45.23.

N-Methyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid bildet ein staubfeines Pulver von feurig gelber Farbe. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es unter lebhafter Zersetzung gegen 118°. In kaltem Wasser oder Alkohol ist es schwer löslich; von Äther, Ligroin, Benzol oder Chloroform wird die Verbindung gar nicht aufgenommen. Die Substanz löst sich in heißer, verdünnter Schwefelsäure leicht unter lebhafter Stickstoffentwicklung auf; in dieser Lösung kann mit Benzaldehyd kein Hydrazin nachgewiesen werden. Mit Natriumnitrit und Eisessig erhält man keine Tetrazinfärbung.

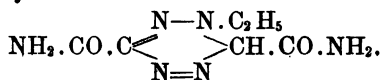
Beim Erwärmen mit Wasser löst sich die Verbindung unter starker Gasentwicklung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Aus der klaren Lösung scheiden sich bei längerem Kochen mikroskopisch kleine Täfelchen des *N*-1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid-methylamids ab. Sie werden abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten aus 5 g *N*-Methylamid 0.4 g.

0.1203 g Sbst.: 0.1438 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.0804 g Sbst.: 32.0 ccm N (16°, 756 mm).

C₅H₈O₂N₆ (184). Ber. C 32.61, H 4.34, N 45.65.
Gef. » 32.60, » 4.53, » 45.89.

Die Substanz krystallisiert aus Wasser in winzigen, rechteckigen Täfelchen, welche gegen 234° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser oder kochendem Alkohol äußerst schwer löslich, unlöslich in den gewöhnlichen indifferenten, organischen Lösungsmitteln. Beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure färbt sie sich sofort tief carminrot. Von heißer, verdünnter Schwefelsäure wird sie ziemlich rasch gelöst; die schwefelsaure Lösung gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin.

N-Äthyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid,



In eine Lösung von 2.8 g (dem Doppelten der berechneten Menge) Diazoäthan in 50 ccm Äther werden auf einmal 4.2 g ($\frac{1}{40}$ Mol.)

C,N-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid eingetragen. Nach beendigter Stickstoffentwicklung wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1298 g Sbst.: 0.1713 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 53.2 ccm N (19°, 746 mm). — 0.1788 g Sbst.: 65.2 ccm N (18°, 760 mm).

C₆H₁₀O₂N₆ (198). Ber. C 36.36, H 5.05, N 42.42.

Gef. > 36.00, > 5.29, > 41.77, 41.93.

N-Äthyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid besitzt eine schwefelgelbe Farbe; es schmilzt gegen 125° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich; von Äther, Benzol und Chloroform wird es nicht aufgenommen. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, sowie gegen Natriumnitrit und Eisessig zeigt die Verbindung das gleiche Verhalten, wie das oben beschriebene Methylderivat.

Spaltung des *N*-Methyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamids beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

1. Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Für die Stickstoffbestimmung bedienten wir uns des früher näher beschriebenen Apparates¹⁾.

0.2663 g Sbst.: 21.0 ccm N (18°, 752 mm).

C₅H₈O₂N₆ (184). Ber. für 1 Mol. N 15.21. Gef. 8.97.

2. Nachweis des Glyoxylsäure-amids.

N-Methyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid wurde stark verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit bis zum Aufhören der lebhaften Stickstoffentwicklung erwärmt; längeres Erhitzen ist unbedingt zu vermeiden. Die schwefelsaure Lösung wurde mit überschüssigem, essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich gelbe Täfelchen ab, die bei 179—180° schmolzen und sich auch allen übrigen Eigenschaften nach als identisch erwiesen mit dem früher beschriebenen Phenylhydrazon des Glyoxylsäureamids²⁾.

3. Nachweis des Methylhydrazins und Methylamins.

9.2 g (¹/₂₀ Mol.) *N*-Methyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid wurden mit einer Mischung von 20 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1.10) und 200 ccm Wasser bis fast zum Aufhören der lebhaften Gasentwicklung — im ganzen ca. 3 Minuten — gekocht. Dann wurde von einer geringen Menge unlöslicher Substanz (*N*_{1.2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäureamid-methylamid) abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei ca.

¹⁾ Diese Berichte 41, 3129 [1908]. ²⁾ Diese Berichte 39, 3430 [1906].

30° auf 30 ccm eingeeengt. Die konzentrierte, salzsaure Lösung wurde darauf mit überschüssigem, festem Ätznatron übersättigt. Dabei entwickelte sich ein ammoniakalisch riechendes Gas; dasselbe wurde in überschüssiger, verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Beim weiteren Destillieren ging eine stark alkalisch reagierende, nicht mehr nach Ammoniak riechende Flüssigkeit über, die Fehlingsche Lösung schon in der Kälte rasch reduzierte; eine Probe des Destillats gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Spur Benzaldazin. Das Destillat war also frei von Hydrazin und mußte seine starke Reduktionswirkung der Anwesenheit einer anderen Base verdanken. Zur näheren Untersuchung wurde die alkalische Flüssigkeit mit Phenylsenföl geschüttelt; letzteres erstarrte dabei nach einiger Zeit zu einer festen Verbindung. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schieden sich kurze, weiße Nadeln ab, die bei 146° schmolzen. Erhalten wurden 0.35 g. Die Analyse ergab, daß das erwartete Methyl-phenyl-thiosemicarbazid vorlag.

0.1675 g Sbst.: 34.0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_8H_{11}N_3S$ (181). Ber. N 23.20. Gef. N 23.36.

v. Brüning¹⁾ gibt für das von ihm aus Methylhydrazin und Phenylsenföl bereits früher dargestellte Methyl-phenyl-thiosemicarbazid den Schmp. 143° an. Zur weiteren Charakterisierung des Methylhydrazins wurden 9.2 g *N*-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid in gleicher Weise, wie oben näher angegeben, mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die entstandenen Basen nach dem Übersättigen mit Natron abdestilliert. Die das Methylhydrazin enthaltende Fraktion wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und zur Umwandlung in das saure Sulfat nochmals die gleiche Menge Säure hinzugefügt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieben 0.7 g schwefelsaures Methylhydrazin, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 142° schmolz, also bei der gleichen Temperatur, wie sie Thiele²⁾ vor kurzem angegeben hat. Das erhaltene Salz zeigte endlich auch die übrigen, von Thiele beschriebenen Reaktionen: Violettfärbung mit Eisenchlorid und Nitrit, sowie Gelbfärbung beim Kochen mit Formaldehyd.

Beim Destillieren der stark eingeeengten und darauf mit Natron übersättigten, salzsauren Lösung des *N*-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamids entweicht zunächst, wie bereits oben erwähnt, ein ammoniakalisch riechendes Gas, das in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Die salzsaure Lösung wurde völlig zur Trockne verdampft und der weiße, krystallinische Rückstand mit warmem, absolutem Alkohol ausgezogen; dabei blieben reichliche Mengen Chlorammonium ungelöst zurück. Die alkoholische Lösung wurde wiederum zur Trockne gebracht und der Rückstand von neuem mit absolutem Alkohol aufgenommen und von Spuren Chlorammonium abfiltriert. Beim Verdunsten des Filtrats schieden sich weiße, glänzende Blättchen ab, die den für Methylamin-chlorhydrat angegebenen Schmp. 225—

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 6 [1889].

²⁾ Diese Berichte 42, 2580 [1909].

226° besaßen. Beim Versetzen einer Probe der wäßrigen Lösung des erhaltenen salzsauren Methylamins mit Platinchlorid entstand eine geringe Gasentwicklung, wahrscheinlich durch Spuren beigemengten Methylhydrazinchlorhydrats hervorgerufen. Zur Darstellung ganz reinen Methylaminplatinchlorids wurde darum die wäßrige Lösung des salzsauren Methylamins nach dem Übersättigen mit Natron destilliert und die übergehende, freie Base in Salzsäure aufgenommen; die salzsaure Lösung wurde eingeengt und schied nunmehr auf Zusatz von Platinchlorid reines Methylamin-platinchlorid ab in den charakteristischen, 6-seitigen, doppeltbrechenden Blättchen.

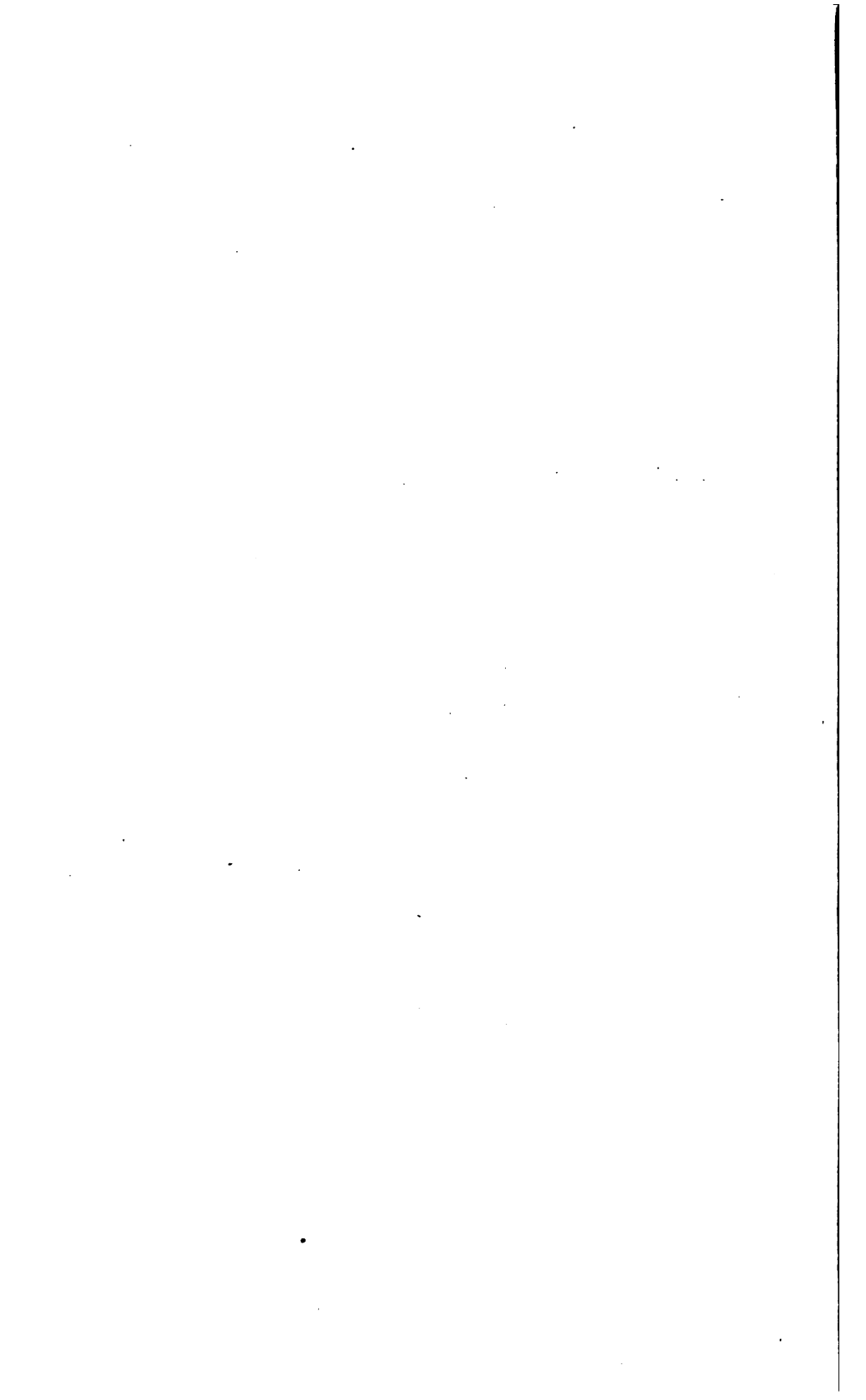
Hydrolyse des *N*-Methyl-*C*, *N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamids beim Stehen mit kalter, konzentrierter Salzsäure.

N-Methyl-*C*, *N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid wurde in der 5-fachen Menge konzentrierter Salzsäure in der Kälte gelöst und die salzsaure Lösung mehrere Tage stehen gelassen. Die anfangs rotbraune Lösung färbte sich dabei dunkler unter Abscheidung eines wesentlich aus Salmiak bestehenden, weißen, grob krystallinischen Niederschlags. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd geschüttelt. Hierbei schied sich in reichlicher Menge eine gelblich weiße Benzalverbindung aus, die beim Ausziehen mit kaltem Äther rein weiß wurde. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisierten geringe Mengen Benzaldazin aus. Der in Äther unlösliche Niederschlag wurde mit kaltem Eisessig aufgenommen und durch Eingießen in viel Wasser wieder ausgefällt. Das so erhaltene schneeweiße Produkt schmolz bei 265° und erwies sich als völlig identisch mit Benzal-oxaminsäure-hydrazid. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmolz die Substanz zuerst, die Schmelze verwandelte sich aber sofort fast explosionsartig in eine äußerst voluminöse, lockere Masse, die wie Sommerfäden aufstieg und längere Zeit in der Luft schweben blieb — ein für Benzaloxaminsäurehydrazid typisches, von Kerp und Unger¹⁾ zuerst beobachtetes Verhalten.

0.1278 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 758 mm).

C₉H₉O₂N₃ (191). Ber. N 21.99. Gef. N 22.04.

¹⁾ Diese Berichte 30, 585 [1897].



SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXII. HEFT 13.

21.

481. Ernst Müller: Über Alkylamide der *C, N*-Dihydro-
1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure und der *N*₁₂-Dihydro-
1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure.

BERLIN 1909.

481. Ernst Müller: Über Alkylamide der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure und der *N*₁₂-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure.

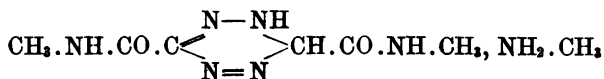
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1909.)

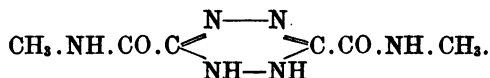
In der Abhandlung »Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien«¹⁾ haben Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller schon erwähnt, daß gleich flüssigem Ammoniak auch primäre Aminbasen mit Diazoessigestern die Alkylaminsalze der entsprechenden substituierten Amide der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure liefern, während mit sekundären Aminen und Piperidin fast ausschließlich substituierte Amide der *N*₁₂-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure entstehen.

Die Einwirkung von primären Aminbasen auf Diazoessigestern wurde mit Methyl-, Äthyl- und Heptylamin durchgeführt; von sekundären Aminen wurden Dimethyl-, Diäthylamin und Piperidin verwendet.

Läßt man eine Mischung von Diazoessigestern mit wasserfreiem Methylamin bei Zimmertemperatur stehen, so erstarrt sie nach wenigen Tagen zu einem hellgelben, dicken Krystallbrei, welcher größtenteils aus dem Methylaminsalz des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-methylamids von der Formel

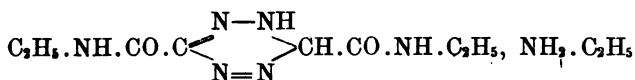


besteht, neben wenig *N*₁₂-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-methylamid

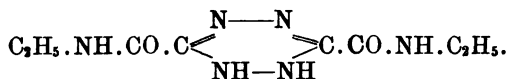


¹⁾ Diese Berichte 41, 3161 [1908].

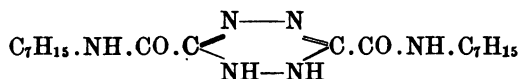
Wasserfreies Äthylamin und Diazoessigester liefern entsprechend das Äthylaminsalz des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-äthylamids:



und in geringer Menge das Äthylamid der $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure von der Formel

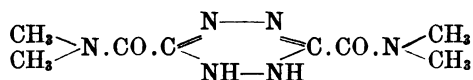


Aus einem Gemisch von Heptylamin mit Diazoessigester scheiden sich erst nach mehrwöchentlichem Aufbewahren hellgelbe Blättchen von $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-heptylamid



ab; *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-heptylamid konnte nicht nachgewiesen werden.

Dimethylamin und Diazoessigester reagieren nur sehr langsam. Nach 4—5-wöchentlichem Stehen der Mischung beginnt die Abscheidung großer citronengelber Säulen des Dimethylamids der $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure von der Formel



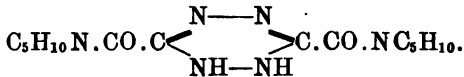
$N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-dimethylamid ist im Gegensatz zu dem entsprechenden einfachen Methylamid leicht löslich in Chloroform oder Alkohol.

Diäthylamin und Diazoessigester liefern kein Alkylamid der $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure mehr.

Nach ungefähr zweimonatlichem Stehen einer Mischung von Diäthylamin und Diazoessigester begann die Krystallisation prächtiger orangeroter Säulen, die sich nach der Analyse und ihren chemischen Eigenschaften als das Diäthylaminsalz der $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure erwiesen. Aus der wäßrigen Lösung der Substanz fielen nämlich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sofort die charakteristischen Nadelchen der $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure aus. Ferner zeigte die Verbindung auch alle übrigen Eigenschaften, welche ein aus $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure und Diäthylamin dargestelltes Vergleichspräparat besaß. Das zur Verseifung des Diazoessigesters nötige Wasser wurde wahrschein-

lich beim Abfiltrieren der Mischung des Diäthylamins und Diazoessigesters von einer kleinen Verunreinigung (*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-äthylamid) aus der Luft aufgenommen.

Ein Gemisch von Piperidin und Diazoessigester erstarrt nach 3—4-wöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu einem dicken Brei hellgelber Nadelchen von *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-piperidid von der Formel:



Aus einer Mischung von Anilin oder Phenylhydrazin mit Diazoessigester konnten bis jetzt keine Derivate des Dihydotetrazins gefaßt werden.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, entstehen also Derivate der *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure nur bei der Einwirkung von solchen Alkylaminen auf Diazoessigester, welche in ihren Eigenschaften dem Ammoniak am nächsten stehen, wie die Anfangsglieder der primären Aminbasen. Die höheren Glieder der primären, ebenso die sekundären Alkylamine, zu welchen auch Piperidin zu rechnen wäre, liefern keine Abkömmlinge der *C,N*-Dihydro-, sondern fast ausschließlich solche der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure. Dieser Unterschied erklärt sich ohne Zweifel so, daß Methyl- und Äthylamin, gleich flüssigem Ammoniak selbst, viel rascher mit Diazoessigester reagieren als die höheren Glieder der primären Aminbasen oder die sekundären Dialkylamine. Sehr wahrscheinlich entstehen auch mit letzteren zuerst *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-Derivate, die sich aber bei dem langsameren Reaktionsverlauf infolge weiterer Einwirkung der betreffenden Base in die beständigeren *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-Verbindungen umlagern.

Ebenso wie *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säureamid beim gelinden Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak in *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säureamid umgelagert wird ¹⁾, so wandeln sich auch die entsprechenden substituierten Amide, z. B. *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säureäthylamid, beim Digerieren mit Äthylaminlösung in die *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazinverbindung um.

Die Methyl- bzw. Äthylaminsalze der *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säurealkylamide unterscheiden sich von dem Ammoniumsalz des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säureamids

¹⁾ Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, diese Berichte 39, 3430 [1906].

durch ihre bedeutend leichtere Löslichkeit in Wasser oder Alkohol. Auch die freien Alkylamide der *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure sind viel leichter löslich als das einfache Amid; es ist mir deshalb auch nicht gelungen, *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäurealkylamide in freiem Zustand zu erhalten. Säuert man eine konzentrierte Lösung ihrer Alkylaminsalze mit Eisessig an, so färbt sich zwar die Flüssigkeit tiefer gelb, ein Niederschlag wie beim Ammoniumsalz des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamids ¹⁾ scheidet sich jedoch nicht ab.

Die Hydrolyse der alkylierten Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamide verläuft, wie zu erwarten war, genau wie diejenige der einfachen, nicht alkylierten Amide der Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäuren ²⁾. Wie das Amid der *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure bei der Hydrolyse außer Ammoniak und Glyoxylsäure 1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Hydrazin liefert, so gibt das Äthylamid dieser Säure bei der Spaltung entsprechend neben Äthylamin und Glyoxylsäure ebenfalls auf 1 Mol. Stickstoff 1 Mol. Hydrazin. Intermediär entstehen hierbei 2 Mol. Glyoxylsäure-äthylamid, das leicht in Form seines seither noch nicht beschriebenen, sehr schwer löslichen Phenylhydrazons von der Formel



abgeschieden und bestimmt werden kann.

Aus dem Amid der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure entstehen bei der Hydrolyse neben 2 Mol. Oxalsäure, 2 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Hydrazin; entsprechend liefert z. B. das Äthylamid der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure bei der Spaltung 2 Mol. Oxalsäure, 2 Mol. Äthylamin und 2 Mol. Hydrazin.

Bei der Oxydation mit salpetriger Säure entstehen bekanntlich aus dem Amid der *C,N*- wie der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure ein und dasselbe tiefrote 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid ³⁾, das bei der Reduktion stets in das *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid zurückverwandelt wird ⁴⁾.

Aus dem Methylamid und Äthylamid der *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure erhielt ich bei der Oxydation entsprechend

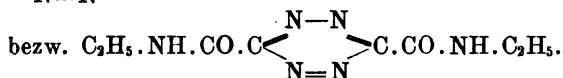
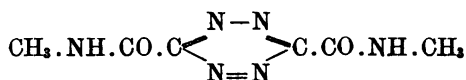
¹⁾ Th. Curtius, diese Berichte 18, 1288 [1885].

²⁾ Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, diese Berichte 40, 824 [1907].

³⁾ Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, diese Berichte 39, 3417 [1906].

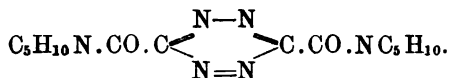
⁴⁾ Ebenda.

das prächtig violettrote 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure-methyl- bzw. -äthylamid von der Formel:



Bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff lieferte 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäuremethylamid das schon oben erwähnte Methylamid der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure wieder zurück.

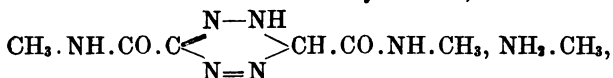
*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäurepiperidid gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure das ziegelrote 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäurepiperidid von der Formel:



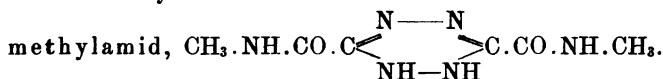
Experimentelles.

Diazoessigester und primäre Amine.

Methylaminsalz des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-methylamids,



und *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-



5.7 g mit Baryt destillierten Diazoessigesters werden mit 5 g wasserfreiem Methylamin im geschlossenen Rohr gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach ungefähr 24 Stunden scheiden sich am Boden der Röhre rotgelbe, glänzende Blättchen von *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäuremethylamid ab, während zugleich von der Oberfläche der Flüssigkeit aus die Krystallisation des citronengelben Methylaminsalzes des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäuremethylamids beginnt. Nach 4—5-tägigem Stehen ist fast der ganze Röhreninhalt zu einer hellgelben Masse erstarrt. Die Menge der rotgelben Krystalle von *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäuremethylamid nimmt fast nicht zu. Beim Öffnen zeigt die gut gekühlte Röhre keinen Druck. Die Krystallmasse wird auf ein Filter gebracht und zur Entfernung noch beigemengten Diazoessig-

esters und Methylamins mit Äther ausgewaschen. Zur Trennung der beiden Amide wird das fein pulverisierte Gemisch mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen. Das Methylaminsalz des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäuremethylamids löst sich in dem Alkohol auf, während *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäuremethylamid ungelöst zurückbleibt. Von dem Ungelösten wird abfiltriert und das Filtrat zur Abscheidung des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäuremethylamid-methylammoniums mit viel absolutem Äther versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 3.1 g.

C,N-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-methylamid-methylammonium bildet citronengelbe, derbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln, die bei 115° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung ist mit goldgelber Farbe spielend löslich in kaltem Wasser, weniger in kaltem, leichter in warmem Alkohol; von Aceton, Äther, Benzol, Ligroin oder Schwefelkohlenstoff wird sie nicht aufgenommen.

Das Methylaminsalz des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-methylamids enthält entsprechend dem Ammoniumsalz des nicht substituierten Amids ebenfalls nur 1 Mol. Methylamin.

0.1972 g Sbst.: 0.2640 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.1163 g Sbst.: 44.75 ccm N (23°, 751 mm). — 0.1281 g Sbst.: 49.2 ccm N (23°, 751 mm).

C₇H₁₅O₂N₇ (229). Ber. C 36.68, H 6.55, N 42.79.

Gef. > 36.51, > 6.71, > 42.84, 42.76.

Erwärmt man das Methylaminsalz mit Kalilauge bis fast zum Verschwinden des Methylamin-Geruches und übersättigt dann die vorher gut gekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich sehr rasch die charakteristischen Nadeln der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure vom Schmp. 149—154° ab. Beim Aufblößenlassen der roten Gase aus Salpetersäure und arseniger Säure, oder beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt sich das Salz unter Aufbrausen. Gegen direktes Sonnenlicht ist die Substanz ziemlich empfindlich; beim Aufbewahren färbt sie sich an der dem Lichte zugekehrten Seite gelbbraun bis braun. Versetzt man eine konzentrierte wäßrige Lösung des Methylaminsalzes mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt rasch unter Aufbrausen Entfärbung der Lösung ein. Beim Ansäuern einer gut gekühlten, konzentrierten, wäßrigen Lösung des *C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-methylamid-methylammoniums mit Eisessig entsteht eine tiefgelbe, die Wandung des Glases stark benetzende Flüssigkeit; eine Abscheidung des freien Alkylamids tritt jedoch nicht ein, die Lösung entfärbt sich vielmehr langsam unter steter Gasentwicklung.

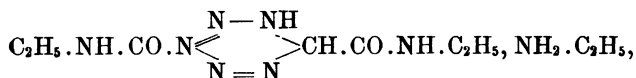
Das bei der Behandlung der beiden Amide mit Alkohol ungelöst gebliebene *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-methylamid wird zur Entfernung der letzten Spuren von *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-methylamid-methylammonium mit Alkohol digeriert. *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-methylamid bleibt völlig rein zurück. Die Substanz wird abfiltriert und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.0768 g Sbst.: 29.0 ccm N (22°, 749 mm).

$C_6H_{10}O_2N_6$ (198). Ber. N 42.42. Gef. N 42.14.

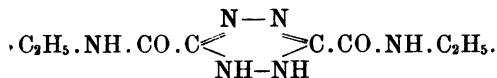
*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-methylamid kristallisiert in rotgelben, dünnen, schräg abgeschnittenen Prismen, die lebhaft polarisieren und parallel der Längsrichtung, die durch feine Riefung angezeigt wird, auslöschen. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz gegen 270° zu sintern und schmilzt gegen 295° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Äthylaminsalz des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-äthylamids,



und

*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-äthylamid,



Eine Mischung von 57 g frisch über Baryt destillierten Diazoessigsäure-äthylesters mit 68 g (dem Doppelten der berechneten Menge) wasserfreiem Äthylamin wird im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach etwa zweitägigem Stehen beginnt die Ausscheidung haarfeiner, hellgelber Nadeln von *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-äthylamid, und fast gleichzeitig setzen sich an der Wandung des Rohres große citronengelbe Krystalle des Äthylaminsalzes des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-äthylamids ab. Nach weiteren 8 Tagen ist der ganze Inhalt der Röhre zu einem dicken Brei erstarrt. Er wird abgesaugt und zur Entfernung noch beigemengten Diazoessigesters und Äthylamins mit trockenem Äther gewaschen. Die Trennung der beiden Alkylamide geschieht, wie bei der Methylverbindung, durch Behandeln mit kaltem absolutem Alkohol. Die derben Krystalle des Äthylaminsalzes lösen sich rasch auf, während *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-äthylamid ungelöst zurückbleibt. Nach dem Filtrieren wird die klare Lösung mit wasserfreiem Äther versetzt; das Äthylaminsalz fällt hierbei rasch in fein kristalliner Form aus. Es wird abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 65 g.

0.2010 g Sbst.: 0.3256 g CO₂, 0.1326 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 49.5 ccm N (24°, 754 mm). — 0.1369 g Sbst.: 44.4 ccm N (23°, 751 mm). — 0.1679 g Sbst.: 53.3 ccm N (19°, 758 mm). — 0.1464 g Sbst.: 46.0 ccm N (18°, 761 mm).

C₁₀H₂₁O₂N₇ (271). Ber. C 44.28, H 7.75, N 36.16.

Gef. > 44.18, > 7.33, > 36.34, 36.24, 36.39, 36.18.

Das Äthylaminsalz des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamids krystallisiert in dicken, citronengelben Rhomboedern, die bei 105—106° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Essigester und unlöslich in Äther oder Ligroin. Von Eisessig wird sie auch in der Kälte spielend unter steter Gasentwicklung aufgenommen. Aus der goldgelben Lösung scheidet sich das freie Alkylamid nicht ab; beim Erwärmen tritt rasch unter Aufbrausen Entfärbung ein. Beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure wird die Verbindung sofort zerstört.

Das als Nebenprodukt bei der Darstellung des Äthylaminsalzes der *C, N*-Dihydroverbindung erhaltene, in Alkohol unlösliche *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamid wird zur Entfernung kleiner Mengen des Äthylaminsalzes mit wenig warmem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 5.6 g.

0.1098 g Sbst.: 36.6 ccm N (24°, 755 mm). — 0.1446 g Sbst.: 47.0 ccm N (19°, 755 mm).

C₈H₁₄O₂N₆ (226). Ber. N 37.17. Gef. N 37.12, 37.22.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz gegen 230° braun zu werden und zersetzt sich gegen 287° unter Aufschäumen und Schwärzung. Sie ist auch in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin oder Äther fast unlöslich. Von Eisessig wird sie in der Wärme aufgenommen. Beim Übergießen mit konzentrierter Salpetersäure, oder beim Aufbliesenlassen von Bromdämpfen werden die hellgelben Nadeln der Verbindung rasch zum prächtig violettroten Tetrazinderivat oxydiert.

Zersetzung des Äthylaminsalzes des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamids durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Ich bediente mich hierzu des früher beschriebenen Apparates¹⁾.

0.3088 g Sbst.: 28.5 ccm N (19°, 750 mm). — 0.3390 g Sbst.: 31.0 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₀H₂₁O₂N₇. Ber. für 1 Mol. N 10.33. Gef. N 10.46, 10.45.

¹⁾ Ernst Müller, diese Berichte 41, 3129 [1908].

Bestimmung des als Hydrazin abgespaltenen Stickstoffs.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurde die Substanz mit etwa 30 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.22 bis zur Entfärbung erwärmt, dann wurde abgekühlt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Benzaldehyd geschüttelt und das abgeschiedene Benzaldazin auf gewogenem Filter gesammelt.

0.486 g Sbst.: 0.319 g Benzaldazin.

$C_{10}H_{21}O_2N_7$. Ber. für 1 Mol. N 10.33. Gef. N 8.86.

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstehenden Glyoxylsäure-äthylamids.

1.4 g Äthylaminsalz des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamids wurden in der 10-fachen Menge kalten Wassers gelöst und nach dem Ansäuern mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Zu der heißen, fast farblosen Flüssigkeit wurde hierauf eine Lösung von 3 g salzsaurem Phenylhydrazin in 15 ccm Wasser hinzugefügt. Fast augenblicklich erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Brei haarfeiner Nadelchen, welche abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Erhalten 1.91 g.

Ber. für 2 Mol. Phenylhydrazon 1.97. Gef. 1.91.

Für die Analyse wurde die Substanz aus der fünffachen Menge heißen Alkohols umkrystallisiert.

0.1397 g Sbst.: 26.9 ccm N (18°, 758 mm). — 0.2025 g Sbst.: 39.3 ccm N (18.5°, 756 mm).

$C_{10}H_{12}ON_2$ (191). Ber. N 22.04. Gef. N 22.08, 22.12.

Glyoxylsäureäthylamid-phenylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen, feinen, verfilzten Nadelchen, welche bei 199—200° schmelzen. Die Verbindung löst sich spielend in warmem Alkohol, schwer in Essigester, sehr schwer in Chloroform; von Wasser, Benzol oder Äther wird sie nicht aufgenommen.

Hydrolyse des *N*₁₂-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamids.

Bestimmung des bei der Spaltung entstandenen Hydrazins, Äthylamins und der gebildeten Oxalsäure.

1.0 g *N*₁₂-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamid wurde mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure bis zur völligen Lösung gekocht. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 300 ccm Wasser wurde das entstandene Hydrazin durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzaldazin abgeschieden, filtriert, getrocknet und gewogen.

Das Filtrat wurde zur Entfernung überschüssiger Salzsäure und Benzaldehyds auf dem Wasserbad stark eingedampft, die konzentrierte Lösung nach dem Übersättigen mit Natronlauge gekocht, das entweichende Äthyl-

amin in Salzsäure aufgefangen und nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade als Äthylaminchlorhydrat zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde die vom Äthylamin befreite alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Chlorcalcium gefällt. Der Niederschlag von oxalsaurem Calcium wurde abfiltriert und gewogen.

Berechnet für 2 Mol. Hydrazin, 2 Mol. Äthylamin und 2 Mol. Oxalsäure:

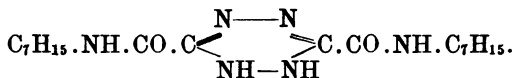
Hydrazin als Benzaldazin. Ber. 1.84. Gef. 1.67.

Äthylaminchlorhydrat. > 0.72. > 0.61.

Oxalsäure als oxals. Calcium + H₂O. > 1.29. > 0.78.

Der Wert für Oxalsäure wurde zu niedrig gefunden, weil dieselbe beim öfteren Eindampfen unter Bildung von Kohlenoxyd und Ameisensäure teilweise zerstört wird.

*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-heptylamid,



Eine Mischung von 4.5 g Diazoessigsäureäthylester mit 7 g Heptylamin wird bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach etwa dreiwöchentlichem Stehen beginnt die Abscheidung perlmutterglänzender Blättchen, deren Menge nur sehr langsam zunimmt. Nach 3 Monaten wurde die Substanz abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten 0.10 g. Unter dem Mikroskop erwies sich das Produkt als vollkommen einheitlich.

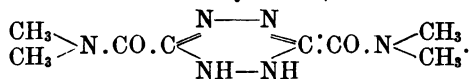
0.0672 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₈H₃₄O₂N₆ (366). Ber. N 22.91. Gef. N 22.48.

*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-heptylamid bildet hellgelbe, dünne Täfelchen von rechteckiger Form, die gegen 240° schmelzen. Die Verbindung ist vollkommen unlöslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in heißem Wasser oder Alkohol. Mit konzentrierter Salpetersäure betupft, wird sie sofort violettrot: Tetrazinbildung. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure löst sich die Substanz ohne Gasentwicklung, aber unter Entfärbung auf; in der Lösung kann mit Benzaldehyd Hydrazin nachgewiesen werden.

Diazoessigester und sekundäre Amine.

*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-dimethylamid,



5.7 g (¹/₂₀ Mol.) Diazoessigester werden mit 4.5 g (dem Doppelten der berechneten Menge) Dimethylamin gut gemischt bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach vierwöchentlichem Stehen be-

ginnt die Ausscheidung großer, honiggelber, säulenförmiger Krystalle von $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-dimethylamid neben einer geringen Menge eines hellgelben, sandigen Pulvers. Nach weiteren 6 Wochen wird die Krystallmasse auf ein Filter gebracht und mit Alkohol ausgewaschen. Zur Trennung des $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-dimethylamids von der beigemengten Substanz wird das Gemisch mit Chloroform digeriert. Die derben Krystalle des Dialkylamids lösen sich rasch, während das hellgelbe Pulver ungelöst zurückbleibt. Es wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug 0.09 g. Aus der Chloroformlösung scheiden sich beim Eindunsten honiggelbe Säulen des $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-dimethylamids ab. Sie werden abgesaugt mit wenig Chloroform, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1606 g Sbst.: 52.4 ccm N (19°, 756 mm). — 0.1777 g Sbst.: 58.1 ccm N (19°, 754 mm).

$C_8H_{14}O_2N_6$ (226). Ber. N 37.17. Gef. N 37.24, 37.29.

$N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-dimethylamid bildet große, honiggelbe, sechseckige Prismen, die bei 178—179° ohne Zersetzung zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in warmem Wasser, Chloroform oder Alkohol; von Äther oder Ligroin wird sie nicht aufgenommen.

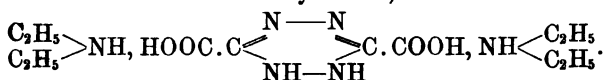
Das hellgelbe, sandige Pulver beginnt beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 195° zu sintern und schmilzt gegen 225°. Die Schmelze wird auch bei weiterem Erhitzen nicht klar. In den gebräuchlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln ist es nahezu unlöslich.

0.0779 g Sbst.: 29.0 ccm N (18°, 749 mm).

$C_8H_{10}O_2N_6$ (198). Ber. N 42.42. Gef. N 42.17.

Nach der Analyse, den chemischen und physikalischen Eigenschaften, besteht die Substanz also größtenteils aus $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-methylamid, dessen Schmelzpunkt zwar beträchtlich höher (gegen 295°) liegt. Das für die Reaktion verwendete Dimethylamin enthielt wahrscheinlich Spuren von Methylamin.

$N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsaures
Diäthylamin,



Aus einem Gemisch von 5.7 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Diazoessigsäureäthylester und 7.3 g (dem Doppelten der berechneten Menge) wasserfreiem Diäthylamin, welches Spuren von Äthylamin enthielt, schieden sich

nach etwa vierwöchentlichem Aufbewahren feine Nadelchen von *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-äthylamid (0.2 g) ab. Schmelzpunkt gegen 287°. Sie wurden abgesaugt und das Filtrat sich selbst überlassen. Nach weiterem vierwöchentlichem Stehen der Flüssigkeit begannen sich große, orangegelbe Prismen des Diäthylaminsalzes der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure abzuscheiden. Für die Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1497 g Sbst.: 34.8 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1503 g Sbst.: 35.2 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{12}H_{26}O_4N_6$ (318). Ber. N 26.41. Gef. N 26.45, 26.40.

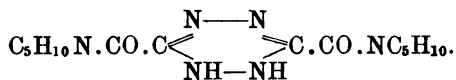
Das Salz bildet große, orangegelbe, sechseckige Säulen, deren Enden von Rhomboederflächen begrenzt werden. Schmp. 179—180°. Es ist spielend löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; von Chloroform, Äther oder Ligroin wird es nicht aufgenommen. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer gekühlten, wäßrigen Lösung der Substanz, fallen sofort die charakteristischen Nadelchen der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 149—155° aus.

Zur Kontrolle wurde *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsaures Diäthylamin direkt aus seinen Komponenten dargestellt.

Auf Zusatz von Diäthylamin zu einer alkoholischen Lösung der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure fallen sofort hellgelbe Nadelchen des Diäthylaminsalzes aus. Sie werden abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Schmp. 179—180°. Auch alle übrigen Eigenschaften der Verbindung stimmten mit denen des oben beschriebenen Salzes überein.

Diazoessigester und Piperidin.

*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-piperidid,



5.7 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Diazoessigsäureäthylester werden mit 4.25 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Piperidin vermischt. Nach etwa 8-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Abscheidung feiner, hellgelber Nadeln. Bei längerem Stehen erstarrt schließlich der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Brei haarfeiner Krystalle. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 6.8 g. Für die Analyse wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1928 g Sbst.: 0.8866 g CO₂, 0.1286 g H₂O. — 0.2208 g Sbst.: 54.0 ccm N (21.5°, 749 mm).

C₁₄H₂₂O₂N₆ (306). Ber. C 54.90, H 7.20, N 27.45.

Gef. > 54.68, > 7.46, > 27.36.

*N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säurepiperidid krystallisiert aus Alkohol in winzigen, schwach hellgelb gefärbten Nadelchen, die parallel der Längsrichtung auslöschten. Die Substanz färbt sich beim raschen Erhitzen von 245° an braun und schmilzt unter Aufschäumen gegen 266°. Sie löst sich mäßig in heißem Eisessig oder Essigsäureanhydrid, viel schwerer in Alkohol. Aus Essigsäureanhydrid krystallisiert sie unverändert aus in Formen, die unter dem Mikroskop als stark doppeltbrechende, gut ausgebildete Rhomboeder erscheinen, deren Kanten bisweilen stark gekrümmt sind.

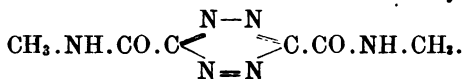
Stickstoffbestimmung der aus Essigsäureanhydrid auskrystallisierten Substanz.

0.1524 g Sbst.: 36.6 ccm N (22°, 757 mm). — 0.1633 g Sbst.: 39.7 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₄H₂₂O₂N₆ (306). Ber. N 27.45. Gef. N 27.12, 27.25.

Das Piperidid ist in kochendem Wasser fast unlöslich; auch von Äther oder Benzol wird es nicht aufgenommen. In kalter konzentrierter Salzsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, die beim Kochen der Lösung rasch verschwindet. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Benzaldehyd Benzaldazin vom Schmp. 93° ab.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon säure-methylamid,



Eine gut gekühlte Lösung von 1.5 g Methylaminsalz des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säure-methylamids in 5 ccm Wasser wird zuerst mit 3 ccm Eisessig und darauf tropfenweise mit 2 ccm einer 10-*n*. Kaliumnitritlösung versetzt. Die Mischung färbt sich tief rot, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung carminroter Blättchen, die abgesaugt, mit Wasser, dann mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Erhalten 0.9 g.

0.1080 g Sbst.: 41.3 ccm N (21°, 750 mm).

C₈H₈O₂N₆ (196). Ber. N 42.86. Gef. N 42.95.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon säure-methylamid bildet dünne, carminrote Täfelchen, die bei 237° schmelzen. Die Substanz löst sich ziemlich schwer in Wasser, viel leichter in Alkohol. Von Äther wird sie nicht aufgenommen.

Reduktion des 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon-säure-methylamids zu $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-methylamid.

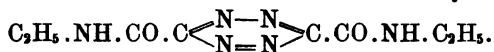
0.5 g 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon-säure-methylamid werden in 30 ccm Wasser suspendiert und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden der Rottfärbung eingeleitet. Das entstandene $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-methylamid wird abgesaugt, zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten 0.35 g.

Das Methylamid zeigte den schon oben angegebenen, für $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-methylamid ermittelten Schmp. 295°.

0.1491 g Sbst.: 55.5 ccm N (19°, 757 mm).

$C_6H_{10}O_2N_6$ (198). Ber. N 42.42. Gef. N 42.14.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamid,



5 g Äthylaminsalz des C, N -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamids werden in 25 ccm Eiswasser gelöst, mit Eisessig angesäuert und langsam 8 ccm 10-n. Kaliumnitritlösung hinzugefügt. Auch hier beginnt rasch, wie beim Methylamid, aus der dunkelroten Lösung ein prächtig violetter Niederschlag auszufallen. Er wird abgesaugt mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug 3 g.

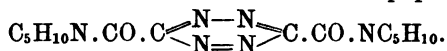
0.1631 g Sbst.: 0.2550 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.2190 g Sbst.: 73.5 ccm N (22°, 752 mm). — 0.1457 g Sbst.: 47.8 ccm N (17°, 749 mm).

$C_8H_{12}O_2N_6$ (224). Ber. C 42.86, H 5.37, N 37.50.

Gef. » 42.64, » 5.46, » 37.61, 37.52.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon-säure-äthylamid krystallisiert in schönen, carminroten Blättchen vom Schmp. 195—196°. Es ist in Wasser und Alkohol bedeutend leichter löslich, als das entsprechende Methylamid, aber wie dieses unlöslich in Äther.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon-säure-piperidid,



3 g $N_{1,2}$ -Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure-piperidid werden unter Kühlung in 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.33) getragen und tüchtig durchgeschüttelt. Nach etwa 10 Minuten ist die Oxydation beendet und das angewandte hellgelbe Piperidid in die prächtig rot gefärbte Tetrazinverbindung umgewandelt. Sie wird abgesaugt, gut mit Eiswasser, dann mit wenig Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 2.6 g.

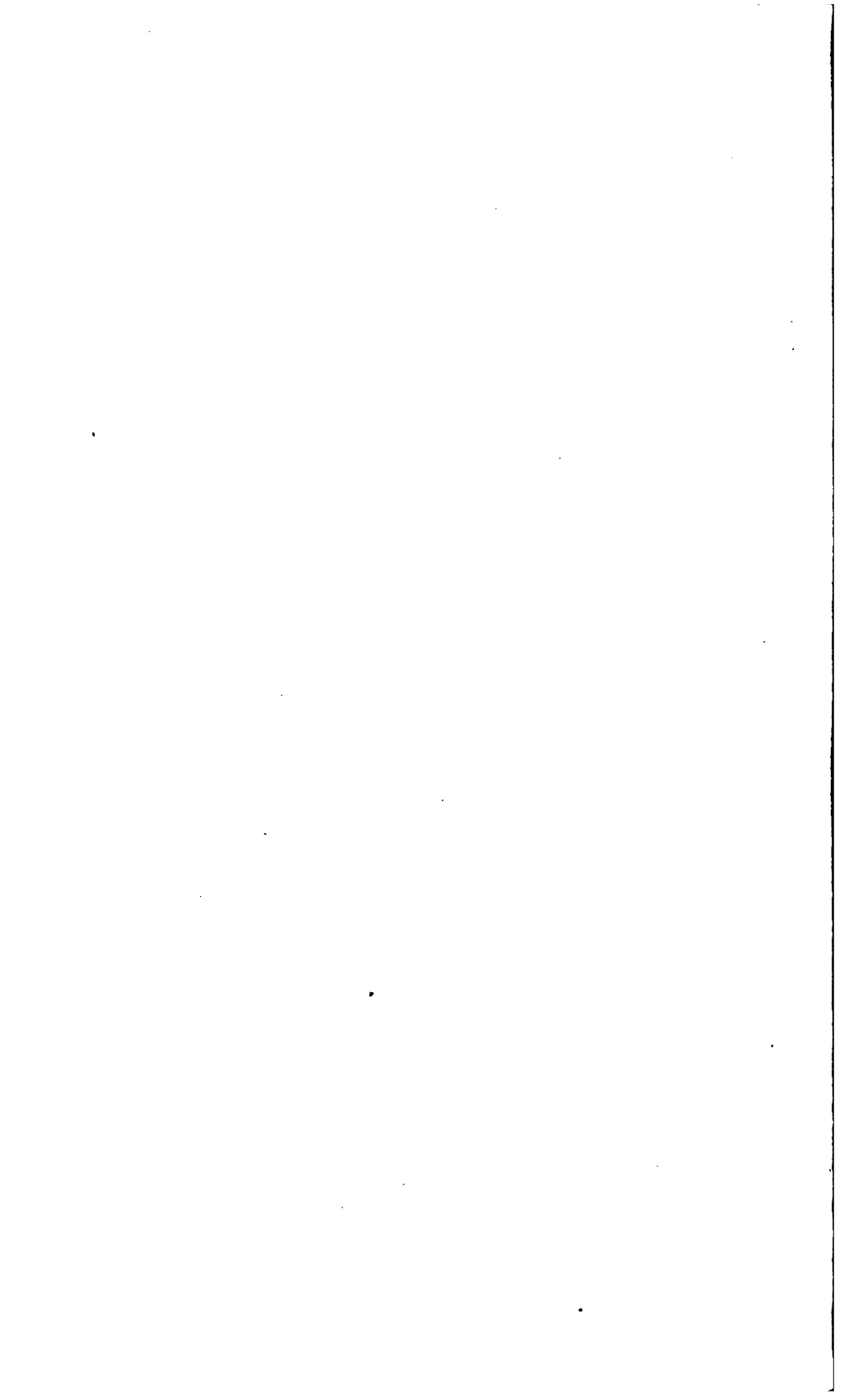
Für die Analyse wurde die Substanz aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1923 g Sbst.: 0.3878 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 43.6 ccm N (22°, 754 ccm).

C₁₄H₂₀O₂N₆ (304). Ber. C 55.26, H 6.59, N 27.63.

Gef. » 55.00, » 6.71, » 27.60.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure-piperidid krystallisiert aus Alkohol in dünnen, zinnoberroten Blättchen, welche unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen und parallel einer Diagonale auslöschen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 196° unter Zersetzung zu einer carminroten Flüssigkeit.



SONDERABDRUCK.

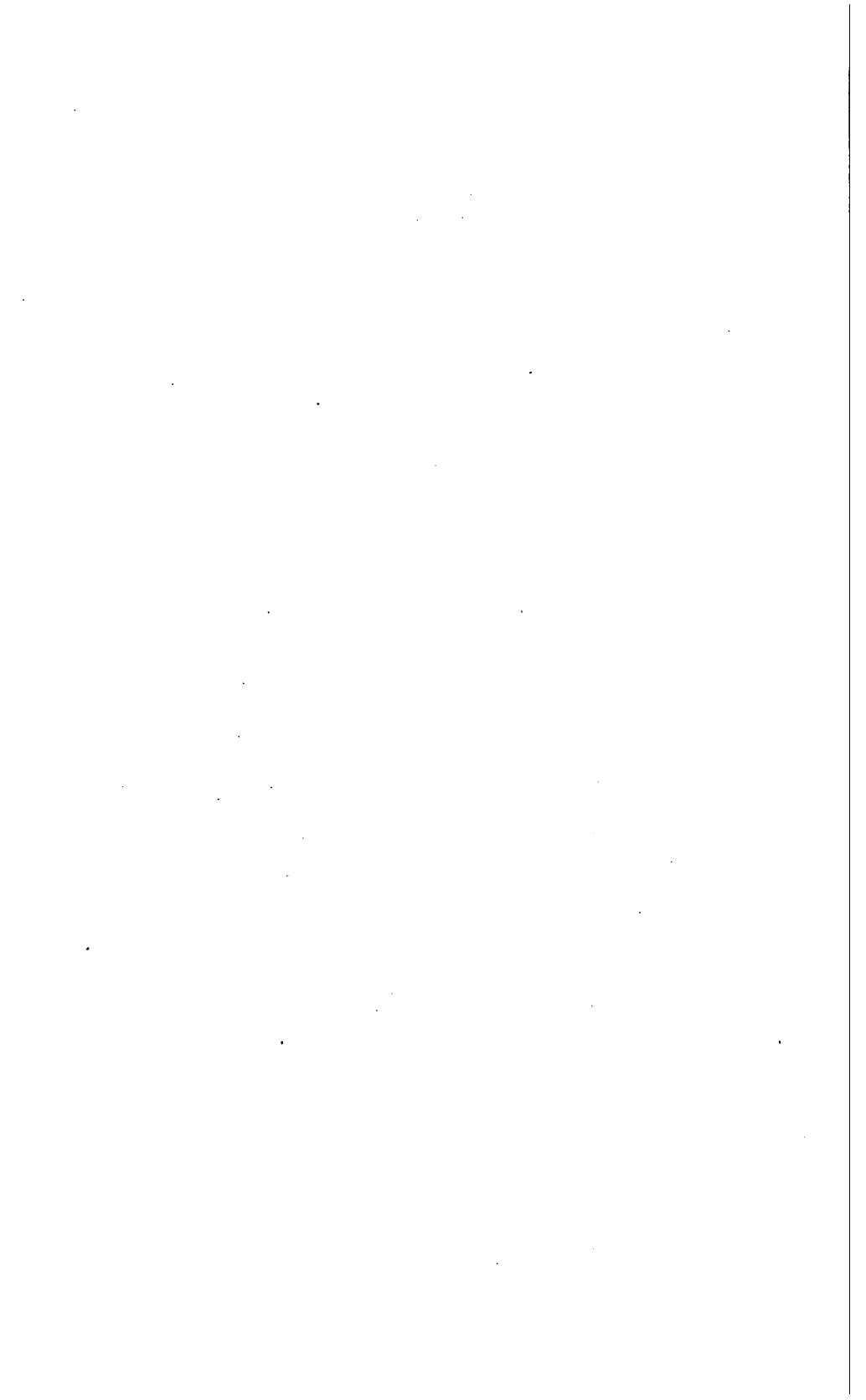
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 5.

22.

134. Theodor Curtius und Ernst Welde:
Über 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid.

BERLIN 1910.



**134. Theodor Curtius und Ernst Welde:
Über 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. März 1910.)

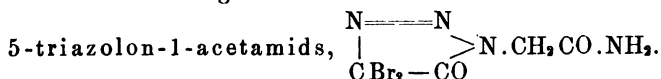
Im Anschluß an unsere früheren Versuche¹⁾ haben wir festgestellt, daß der bei der Einwirkung von Bromwasser auf das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (5-Triazol-1-acetamids) entstehende Körper identisch ist mit der aus Brom und 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-Ammonium gewonnenen Substanz und als 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid zu betrachten ist.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Bromverbindungen ergaben bei der Analyse die gleiche empirische Zusammensetzung $C_4H_4O_2N_4Br_2$ eine Formel, die mindestens verdoppelt werden muß, da es sich nur um ein Derivat des Triazolacetamids handeln kann. Der so entstehende Körper, $C_4H_4O_2N_4Br_2$, entspricht einem 5-Oxytriazol-1-acet-

¹⁾ Diese Berichte 40, 1197 [1907]. Vergl. auch Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 1387 [1906].

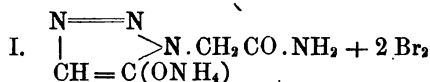
amid, in welchem 2 Atome Brom an Stelle von 2 Wasserstoffatomen getreten sind. Wir haben ferner nachgewiesen, daß bei beiden Darstellungsarten, aus dem Ammoniumsalz wie aus dem Nitrosokörper, Ammoniak abgespalten wird, im letzteren Falle außerdem noch die Nitrosogruppe als salpetrige Säure.

Die Verbindung besitzt daher die Konstitution eines 4-Dibrom-

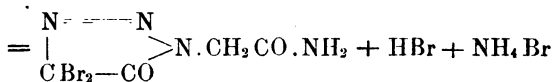


Während 5-Triazol-1-essigsäure sicher als 5-Oxytriazol-1-essigsäure aufgefaßt werden muß¹⁾, entspricht hier die Triazol-Formel einzig den Verhältnissen.

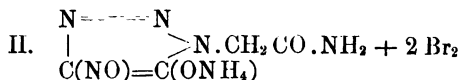
Bei der Einwirkung von Brom sowohl auf das farblose Ammonium wie auf das violette Nitroso-ammoniumsalz werden 4 Atome Brom auf 1 Molekül des Salzes verbraucht; im Filtrat finden sich 1 Mol. Bromwasserstoff, 1 Mol. Bromammonium und bei dem violetten Salz außerdem salpetrige Säure. Die Nitrosogruppe wird durch das Brom anfangs wohl zweifellos als Nitrosylbromid abgespalten, welches letzteres dann weiter in salpetrige Säure und Bromwasserstoff zerfällt. Die Bildung des Dibromids vollzieht sich demnach nach folgenden Gleichungen:



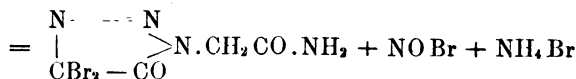
Oxytriazol-acetamid-Ammonium



Dibromtriazolon-acetamid



Nitrosooxytriazol-acetamid-Ammonium



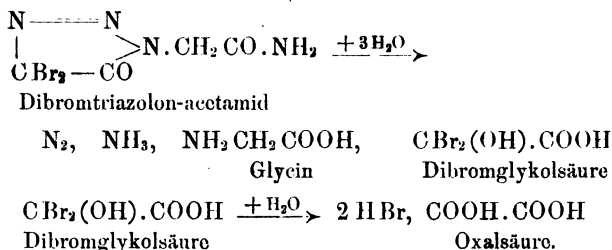
Dibromtriazolon-acetamid Nitrosylbromid.

Bemerkenswert ist, daß bei der Einwirkung von Bromwasser sowohl auf das Nitrososalz, wie auf die nicht nitrosierte Oxytriazolverbindung in der Kälte kein Stickstoff entweicht, während nach den

¹⁾ Curtius und Welde, diese Berichte 40, 1197 [1907].

Beobachtungen von Bockmühl¹⁾ das Oxytriazol (Triazolon) selbst mit Brom sofort aufschäumt unter Abspaltung von Stickstoff.

Bei der Hydrolyse mit Säuren liefert Dibromtriazolonacetamid nach Analogie des Zerfalls des nicht bromierten Triazolonacetamids in Stickstoff, Ammoniak, Glycin und Glykolsäure²⁾ als Spaltungsprodukte: Stickstoff, Ammoniak, Glycin und Dibromglykolsäure, welche letztere hierbei weiter in Bromwasserstoff und Oxalsäure zerlegt wird, im Sinne des Schemas:



Sowohl beim Zersetzen mit verdünnten Säuren, wie auch schon bei längerem Kochen mit Wasser wurde die erwartete Menge Stickstoff beinahe vollständig abgegeben. Ebenso konnte Oxalsäure und Ammoniak nachgewiesen und der abgespaltene Bromwasserstoff quantitativ bestimmt werden.

Experimentelles.

4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid, $\begin{array}{c} \text{N} \text{-----} \text{N} \\ | \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CBr}_2 \text{---CO} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \cdot \text{NH}_2. \end{array}$

I. Darstellung aus Oxytriazol-acetamid-Ammonium.

Das Ammoniumsalz des Oxytriazoloessigsäureamids wurde genau nach der Vorschrift von Curtius und Thompson bereit³⁾; über die Darstellung des dazu nötigen Diazoacetyl-glycinesters finden sich in der nachfolgenden Abhandlung nähere Angaben.

2 g reines Ammoniumsalz werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt; das Dibromid scheidet sich sofort in dichten, weißen Flocken ab. Man läßt zwei Stunden in Eis stehen, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser nach, preßt auf Ton

¹⁾ A. Bockmühl: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoessigester und Diazoacetamid. Inaug.-Dissertation, Heidelberg. Druck von Rössler und Herbert, 1909.

²⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 3399, 4140 [1906]; Curtius, Darapsky und Müller, ebenda, 3782 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 1385 [1906].

ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute: 3.8 g Rohprodukt vom Schmp. 144°. Die Substanz bildet, aus heißem, absolutem Alkohol einmal umkrystallisiert, gelblich-weiße, glänzende Nadeln, die man mit eiskaltem Alkohol und Äther auswäscht und im Vakuum trocknet. Erhalten: 2.0 g vom Schmp. 148°.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol werden die Nadelchen rein weiß und schmelzen nunmehr bei 151°. Der Schmelzpunkt erhöht sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht.

Quantitative Bestimmung des sich bildenden Bromwasserstoffs bei der Einwirkung von Brom auf Oxytriazol-acetamid-Ammonium.

I. 0.5 g reines Ammoniumsalz werden in 10 ccm Wasser gelöst und Bromwasser, das 3.3% Brom enthält, zugegeben, bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Verbraucht wurden 29 ccm Bromwasser, entsprechend 0.96 g Brom. — Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit AgNO_3 gefällt. Erhalten: 1.08 g AgBr , entsprechend 0.47 g HBr .

II. 0.25 g reines Ammoniumsalz wurden wie oben mit Bromwasser versetzt und mit AgNO_3 behandelt. Verbraucht: 14.5 ccm, entsprechend 0.48 g Br. — Im Filtrat: 0.59 g AgBr , entsprechend 0.25 g HBr .

	Verbrauchtes Br	HBr im Filtrat
Berechnet auf 1 g Ammoniumsalz . . .	2.01 g Br	1.02 g HBr
Gefunden I.	1.92 » »	0.94 » »
» II.	1.92 » »	1.00 » »

Aus dem Filtrat vom Bromsilber geht beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak über.

II. Darstellung von Dibrom-triazolon-acetamid aus Nitroso-oxytriazol-acetamid-Ammonium.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des violetten Nitrososalzes mit Bromwasser fällt sofort ein gelblicher Niederschlag aus, während die violette Farbe der Lösung hellrosa und beim Übersättigen braunrot wird. Der Niederschlag wird, wie bei Darstellung I beschrieben, nach kurzem Stehen in Eiswasser abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol waren die Nadelchen rein weiß und zeigten den Schmp. 151°. Ein Mischschmelzpunkt mit der nach I dargestellten Substanz ergab keine Erniedrigung.

Aus dem Filtrat schied sich mit Silbernitrat Bromsilber ab; beim Kochen einer Probe der Lösung mit Natronlauge entwickelte sich Ammoniak.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen wurden der Analyse unterworfen.

I. Darstellung I: 0.1653 g Sbst.: 0.1008 g CO₂, 0.0233 g H₂O. — 0.1897 g Sbst.: 0.1116 g CO₂, 0.0272 g H₂O. — 0.1452 g Sbst.: 23.2 ccm N (17°, 765 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.2356 g AgBr (Carius).

II. Darstellung II: 0.2058 g Sbst.: 33.4 ccm N (17°, 756 mm). — 0.2483 g Sbst.: 0.3108 g AgBr (Carius).

C₄H₄O₂N₄Br₂ (M = 300).

Ber. C 16.00, H 1.33, N 18.67, Br 53.33.

Gef. I. » 16.63, 16.05, » 1.58, 1.60, » 18.58, » 53.06.

» II. » — — » — — » 18.64, » 53.27.

Dibromtriazolonacetamid krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadelchen, die in kaltem Alkohol und Wasser schwer, in Äther unlöslich sind. Beim Erwärmen der Substanz mit Wasser löst sie sich unter Braunfärbung und Stickstoff-Entwicklung auf. Die Nadelchen werden an der Luft schon nach wenigen Stunden bräunlich, riechen nach Brom und zeigen dann einen um mehrere Grade niedrigeren Schmelzpunkt. Auch die alkoholische Lösung wird beim Erwärmen rasch braun gefärbt; trotzdem gewinnt man aus ihr beim Abkühlen wieder die farblose, unveränderte Substanz. Im geschlossenen Gefäß ist die Verbindung wochenlang unzersetzt haltbar.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz zunächst von 120° an allmählich braun, um dann bei 151° plötzlich unter Entwicklung brauner Dämpfe sich zu zersetzen. Auf dem Platinblech verpufft sie beim Erhitzen.

Zersetzung des Dibrom-triazolon-acetamids.

I. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

0.5 g der reinen Substanz wurden in ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen — zur Aufnahme von zwei Glasröhren und einem Tropftrichter — gebracht und mit 30 ccm kaltem Wasser übergossen. Durch das eine Rohr wurde zunächst die Luft im Kölbchen durch Kohlensäure verdrängt, das zweite Rohr war mit einem Apparat zum Auffangen des Stickstoffs über Kalilauge verbunden. Als darauf das Wasser zum Sieden erhitzt wurde, löste sich die Substanz unter Gasentwicklung klar auf. Durch den Tropftrichter wurden sodann ca. 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben, worauf weitere Gasentwicklung unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit eintrat. Nach 20 Minuten langem Kochen wurde der Stickstoff durch Kohlensäure übergetrieben. Erhalten 37.0 ccm N (19°, 753 mm). Ber. für den Austritt von N₂ aus C₄H₄O₂N₄Br₂: N 9.3; gef. N 8.4.

Von den im Kölbchen befindlichen 53 ccm Flüssigkeit wurden

1. 10 ccm nach dem Ansäuern mit HNO_3 mit AgNO_3 gefällt. Erhalten 0.095 g AgBr.

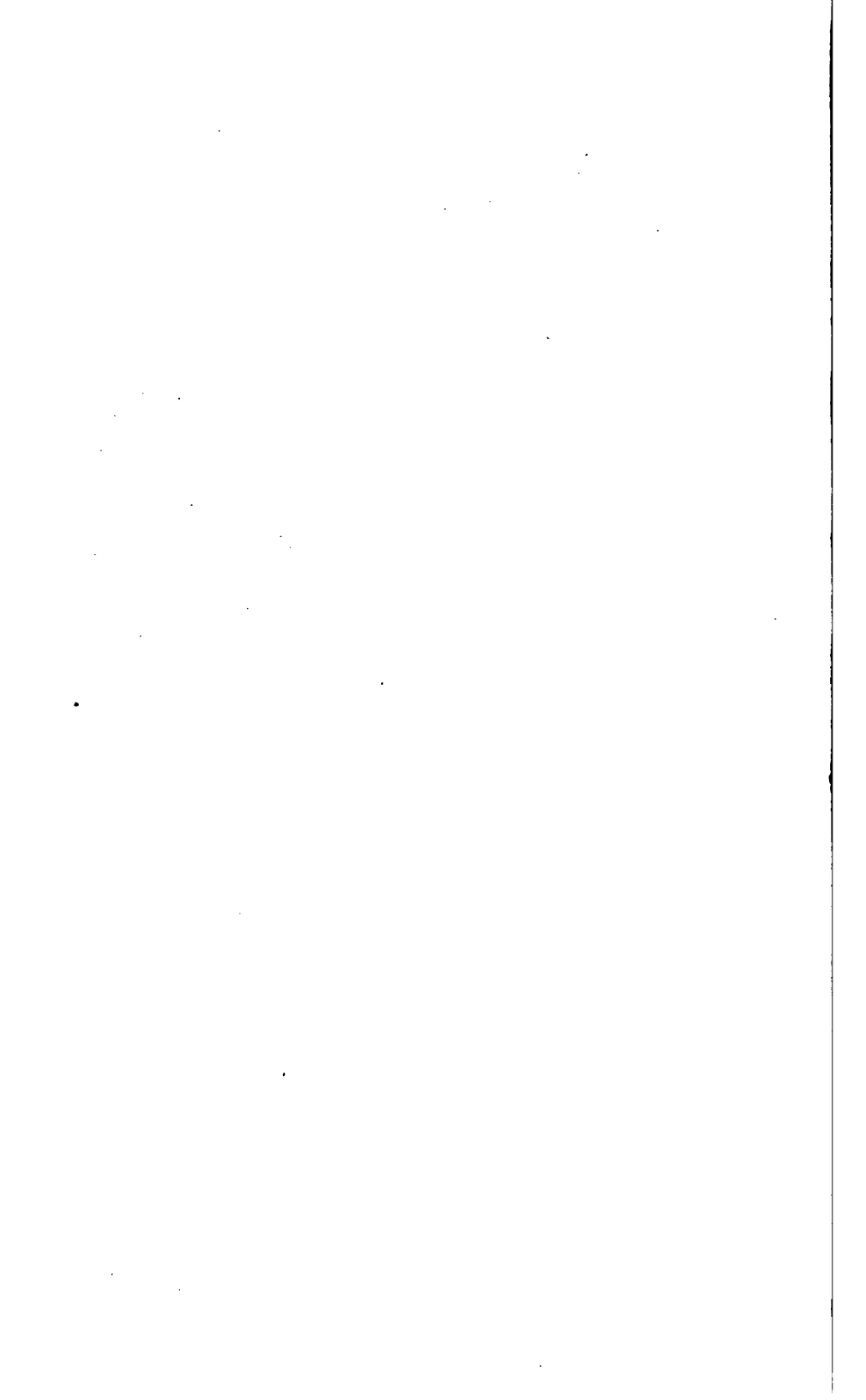
2. 20 ccm gaben ebenso behandelt 0.199 g AgBr. Auf die ganze Flüssigkeitsmenge (53 ccm) berechnet für die Bildung von 2HBr aus $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$: 0.27 g HBr. Gef. 1. 0.22 g HBr, 2. 0.23 g HBr.

II. Zersetzung durch Kochen mit Wasser.

0.5 g Dibromtriazolonacetamid lieferten, in dem vorher beschriebenen Apparat mit 25 ccm Wasser 20 Minuten gekocht, 30.1 ccm N (23° , 755 mm).

Ber. N 9.3. Gef. N 6.7.

Nachweis der Oxalsäure. Die wäßrige Lösung wurde nach dem Kochen im Vakuum eingeeengt, mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorealciumlösung versetzt. Der entstehende krystalinische Niederschlag bestand aus oxalsaurem Calcium.



SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 5.

23.

135. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über Diazo-
acetyl-glycin-hydrazid und 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-acet-hydrazid.

BERLIN 1910.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent data collection procedures and the use of advanced analytical techniques to derive meaningful insights from the data.

3. The third part of the document focuses on the implementation of data-driven decision-making processes. It discusses how the collected data is used to identify trends, assess risks, and make strategic decisions that align with the organization's goals and objectives.

4. The fourth part of the document addresses the challenges and limitations of data analysis. It acknowledges that while data provides valuable insights, it is not infallible and must be interpreted with care and context. It also discusses the importance of data security and privacy in handling sensitive information.

5. The fifth part of the document provides a summary of the key findings and conclusions. It reiterates the importance of a data-driven approach and offers recommendations for future research and implementation. It also includes a list of references and a glossary of terms used throughout the document.

6. The final part of the document is a concluding statement that expresses the author's hope that the information provided will be helpful and informative. It also includes contact information for further inquiries and a date of publication.

135. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über Diazoacetyl-glycin-hydrazid und 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-acet-hydrazid.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1910.)

Curtius und Thompson¹⁾ haben gezeigt, daß Diazoacetyl-glycinester mit Ammoniak oder Alkali unter Umlagerung Derivate der 5-Oxytriazol-1-essigsäure (5-Triazol-1-essigsäure) liefert. Wir haben nunmehr gefunden, daß auch Hydrazinhydrat in gleichem Sinne mit dem Diazoester zu reagieren vermag.

Bei kurzem Erwärmen von Diazoacetyl-glycinester in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat erhält man zunächst das bisher noch unbekannte Diazoacetyl-glycin-hydrazid,



eine in schönen, gelben Blättern krystallisierende Verbindung vom Schmp. 147°.

Diazoacetyl-glycinhydrazid stellt den ersten Repräsentanten der Klasse der Diazofettsäurehydrazide dar. Seine Entstehung aus Diazoacetyl-glycinester und Hydrazinhydrat bietet außerdem insofern beson-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1385, 3398, 4141 [1906]; Curtius, Darapsky und Müller, ebenda 3781 [1906].

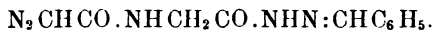
deres Interesse, als es nicht gelingt, das einfachste Diazofettsäurehydrazid, das Diazoacetylhydrazid, in analoger Weise aus Diazoessigester zu gewinnen.

Curtius, Darapsky und Bockmühl¹⁾ haben gezeigt, daß Diazoessigester mit Hydrazinhydrat überhaupt nicht reagiert, während mit wasserfreiem Hydrazin die Reaktion in ganz anderem Sinne verläuft, indem an Stelle des erwarteten Diazoacetylhydrazids unter Ammoniak-Entwicklung das Hydrazid der Azidoessigsäure erhalten wird.

Durch seine gelbe Farbe wie durch alle Reaktionen ist Diazoacetyl-glycin-hydrazid einerseits als echte, fette Diazoverbindung, andererseits als Säurehydrazid charakterisiert.

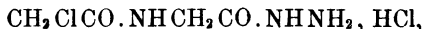
Als Diazoverbindung gibt das Hydrazid seinen Diazo-Stickstoff schon auf Zusatz von ganz verdünnten Säuren in der Kälte quantitativ ab; ebenso entfärbt seine wäßrige Lösung Jodlösung momentan unter Stickstoff-Entwicklung.

Als Säurehydrazid reduziert es bereits in der Kälte Silbernitratlösung unter sofortiger Schwarzfärbung. In wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, liefert es ein gut charakterisiertes, in allen Lösungsmitteln unlösliches, gelbliches Kondensationsprodukt vom Schmp. 200°, das Benzal-diazoacetyl-glycin-hydrazid,



Mit Aceton in heißer, alkoholischer Lösung entsteht entsprechend die Aceton-Verbindung, $\text{N}_2\text{CHCO.NHCH}_2\text{CO.NHN:C(CH}_3)_2$: schöne, citronengelbe Blättchen vom Schmp. 178°.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten des Diazoacetyl-glycinhydrazids gegen alkoholische Salzsäure. Schon in der Kälte entweicht der Diazostickstoff unter Aufbrausen, und die gelbe Substanz verwandelt sich in einen farblosen Körper vom Schmp. 168°. Dieser stellt das salzsaure Hydrazid des Monochloracetyl-glycins dar,



das zur weiteren Charakterisierung in die weiße Benzalverbindung, $\text{CH}_2\text{ClCO.NHCH}_2\text{CO.NHN:CHC}_6\text{H}_5$, übergeführt wurde.

Die Bildung dieses Halogenfettsäurehydrazids ist deshalb bemerkenswert, weil nach anderen, im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monohalogenfettsäureester die normalen Hydrazide der Halogenfettsäuren nicht erhalten werden können, sondern hierbei das Halogen der angewandten Ester mit dem Hydrazin in Reaktion tritt. Beim Chlor

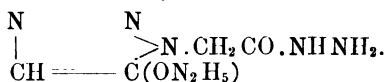
¹⁾ Diese Berichte 41, 344 [1908].

essigester war Hussong¹⁾ so zu Derivaten der asymmetrischen Hydrazinodiessigsäure gelangt, während Brombernsteinsäureester nach Gockel²⁾ unter gleichzeitigem Ringschluß und Oxydation in 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid umgewandelt wurde. Das oben beschriebene Monochloracetyl-glycinhydrazid ist demnach der erste Vertreter der Klasse der Halogenfettsäurehydrazide.

Das dem Monochloracetyl-glycinhydrazid entsprechende Oxyacetyl-glycin-hydrazid wird in Form seiner Benzalverbindung, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$, leicht erhalten, indem man aus Diazoacetyl-glycinhydrazid in der Kälte mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure den Diazostickstoff austreibt und die farblos gewordene Flüssigkeit mit Benzaldehyd schüttelt.

Krystallisiert man das gelbe Diazoacetyl-glycinhydrazid aus kochendem Alkohol um, so beobachtet man, manchmal nur in Spuren, bisweilen in größeren Mengen, die Entstehung eines weißen Niederschlages, welcher sich in heißem Alkohol nicht mehr löst und so von der gelben Flüssigkeit leicht trennen läßt. Derselbe bildet sich auch unmittelbar aus dem Diazoester sowohl durch längeres Kochen der mit Hydrazinhydrat versetzten alkoholischen Lösung, wie besonders durch Vermehren der Hydrazinhydratmenge; die Ausbeute an gelbem Diazohydrazid wird dabei entsprechend verringert.

Das so erhaltene farblose Produkt zeigte keine der typischen Diazoreaktionen mehr und erwies sich bei genauerer Untersuchung als das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazids von der Formel



Als Diammoniumsalz spaltet die Substanz bei der Behandlung mit Benzaldehyd 1 Mol. Hydrazin als Benzalazin ab, während sie gleichzeitig als Säurehydrazid die entsprechende Benzalverbindung,



liefert. Aus der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat sofort das Silbersalz als weißer Niederschlag aus; der Silbergehalt in diesem Salze wurde indessen etwas

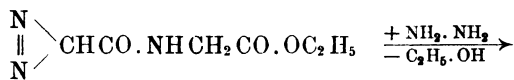
¹⁾ L. Hussong: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochlor-essigester. Inaug.-Diss., Heidelberg. Druck von K. Rössler, 1904.

²⁾ H. Gockel: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monobrombernsteinsäureester. Inaug.-Diss., Heidelberg. Druck von K. Rössler, 1905.

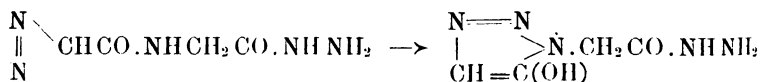
niedriger gefunden, als die Formel $C_4H_6O_2N_2Ag$ verlangt und war außerdem nicht konstant. Dieselbe Beobachtung hatten Curtius und Thompson früher bei dem analogen Salz des Oxytriazol-acetamids gemacht ¹⁾.

Oxytriazol-acethydrazid-Diammonium kann, wie oben beschrieben, sowohl aus dem Diazohydrazid, wie auch unmittelbar aus dem Diazoester erhalten werden. In beiden Fällen wird bei Anwendung des Doppelten der berechneten Menge Hydrazinhydrat selbst bei 24-stündigem Kochen noch keine völlige Umwandlung erreicht, erst ein erheblicher Überschuß an Hydrat bewirkt quantitative Umlagerung; ein Anhalt für die Beendigung der Reaktion ergibt sich aus dem gänzlichen Verschwinden der gelben Farbe der Diazohydrazidlösung.

Die Bildung des Diammoniumsalzes verläuft, ganz analog der Umwandlung des Diazoacetyl-glycinesters in das Ammoniumsalz des Oxytriazol-acetamids mittels Ammoniak ²⁾, im Sinne folgenden Schemas:

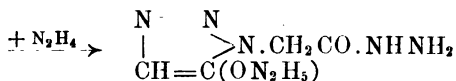


Diazoester



Diazohydrazid

Oxytriazolhydrazid



Diammoniumsalz.

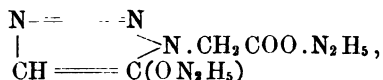
Es wurde schon bemerkt, daß auch beim wiederholten Umkristallisieren des reinen Diazohydrazids ohne weiteren Hydratzusatz stets eine wenn auch nur sehr kleine Menge obigen Diammoniumsalzes sich bildet. Danach scheint sich beim Erwärmen des Diazohydrazids mit Alkohol eine geringe Menge freien Hydrazins abzuspalten, welches zunächst, wie jede Spur Alkali, die Umlagerung in die Oxytriazolverbindung bewirkt und dann mit letzterer etwas Diammoniumsalz bildet.

Wir haben ferner Hydrazinhydrat auch auf die freie Oxytriazol-essigsäure einwirken lassen und gefunden, daß entsprechend der zweibasischen Natur der Säure 2 Mol. Hydrazin bei der Neutralisation aufgenommen werden.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3404 [1906].

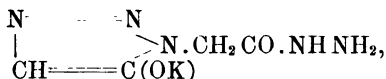
²⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1385 [1906].

Das Diammoniumsalz der 5-Oxytriazol-1-essigsäure,



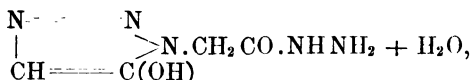
ist dem aus dem Diazoester gewonnenen Diammoniumsalz des Oxytriazol-acethydrazids in Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und Aussehen überraschend ähnlich; so differiert der Schmelzpunkt der beiden Salze nur um 3°. Als *Bis*-Diammoniumsalz liefert die wäßrige Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd zwei Moleküle Benzalazin und ein Molekül Oxytriazoleessigsäure. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit Silbernitrat entsteht das von Curtius und Thompson¹⁾ bereits kurz erwähnte oxytriazoleessigsäure Silber, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}_2$. Auch dieses Silbersalz zeigte bei der Analyse einen Mindergehalt an Silber.

Bei dem Versuche, Diazoacetyl-glycinhydrazid an Stelle von Hydrazinhydrat mittels Ammoniak in Oxytriazolacethydrazid umzulagern, wurde das Diazohydrazid unverändert zurückgewonnen. Dagegen erhielten wir leicht durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die heiße, alkoholische Lösung des Diazohydrazids das Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazids,



in schönen, farblosen Nadelchen. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes lieferte mit Benzaldehyd nach dem Ansäuern eine Benzalverbindung, die völlig identisch war mit derjenigen, welche neben Benzalazin aus dem Diammoniumsalz erhalten worden war; das Gleiche gilt für die aus dem Kalium- bzw. Diammoniumsalz bereiteten Silbersalze.

Zur Darstellung des freien Hydrazids wurde das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Obgleich das Silbersalz nach dem Vorigen keine konstante Zusammensetzung besitzt, so entsteht bei der Zerlegung dennoch eine völlig reine und einheitliche Verbindung. Das so gewonnene 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser,

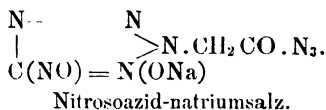
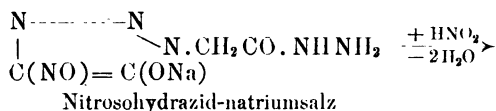
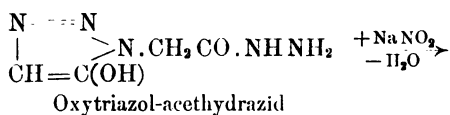


und bildet schöne, farblose Krystalle vom Schmp. 147°. Mit Benzaldehyd gab das Hydrazid die gleiche Benzalverbindung wie sein Di-

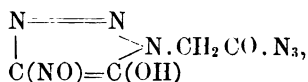
¹⁾ Diese Berichte 39, 3408 [1906].

ammonium- und Kaliumsalz; zur weiteren Charakterisierung wurde noch die Acetonverbindung, $C_2HN_3(OH).CH_2CO.NHN:C(CH_3)_3$, dargestellt. Während das Hydrazid bei der Salzbildung mit Kali wie mit Hydrazinhydrat sich als Säure verhält, zeigt es trotzdem auch basische Eigenschaften, indem es sich in verdünnten Mineralsäuren leicht löst. Aus der alkoholisch-wässrigen Lösung fällt ätherische Salzsäure das salzsaure Oxytriazol-hydrazid, $C_2HN_3(OH).CH_2CO.NHNH_2.HCl$, als weißes, amorphes Pulver.

Läßt man auf Oxytriazol-acethydrazid in wässriger Lösung Natriumnitrit einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich violett. Dabei entsteht offenbar das Natriumsalz des Nitroso-oxytriazol-acetylazids, indem das Hydrazid als Säure aus dem anwesenden Natriumnitrit salpetrige Säure freimacht und letztere alsdann einerseits den Oxytriazolring in der früher von uns beim Ammoniumsalz des Oxytriazol-acetamids beschriebenen Weise nitrosiert¹⁾, andererseits das Hydrazid in das Azid umwandelt:



Durch Zusatz von Essigsäure zur nitrithaltigen Lösung wird die Reaktion vervollständigt, wie man an der tiefer violett erscheinenden Färbung beobachten kann; die Gegenwart von Essigsäure bringt ja keine Zersetzung der blauen Nitrososalzlösungen der Oxytriazolkörper hervor. Trotzdem geht beim Schütteln der violetten essigsauren Lösung mit Äther, infolge vorhandener Dissoziation des Salzes, das freie Nitrosoazid,



mit intensiv gelber Farbe in den Äther und bleibt beim Verdunsten desselben als gelbes Öl zurück. Dieses Öl bedarf noch der näheren Untersuchung.

¹⁾ Vergleiche diese Berichte **40**, 1197 [1907].

Experimentelles.

Zur Gewinnung von Diazoacetyl-glycinester verfahren wir in der nachstehend beschriebenen Weise. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das von Jay und Curtius¹⁾ entdeckte Methylenamidoacetonitril.

Methylen-amidoacetonitril wurde nach der verbesserten Methode von Klages²⁾ dargestellt.

Man läßt dabei zweckmäßig die Cyankalium-Lösung und den Eisessig recht langsam zufließen, um die Temperatur nicht über 10° steigen zu lassen, da sonst das Produkt zu leicht klebrig und die Ausbeute ungünstig beeinflusst wird. Damit man von der entweichenden Blausäure nicht belästigt wird, empfiehlt sich die Anwendung einer 3-l-Flasche mit weitem Hals. Der Kork wird 5-mal durchbohrt zur Aufnahme des Rührers, zweier Tropftrichter, eines langstieligen Thermometers und eines Glasrohres, welches mit dem Abzug in Verbindung steht. Man verarbeitet jeweils 1 l Formaldehydlösung auf einmal.

Salzsaurer Glycinester: Bei der Verarbeitung des Methylenamidoacetonitrils auf salzsauren Glycinester nach der Vorschrift von Klages³⁾ wurden folgende Mengenverhältnisse als zweckmäßig gefunden:

In 1 kg 95-prozentigen Alkohol wird in der Kälte solange Salzsäuregas eingeleitet, bis das Gewicht um 450 g zugenommen hat. Von dieser alkoholischen Salzsäure werden 450 ccm in 920 ccm 95-prozentigen Alkohol gegossen und in das sich hierbei erwärmende Gemisch nach und nach 70 g Methylenamidoacetonitril eingetragen. Weiter nach der Vorschrift. Ausbeute 90—95%.

Glycinanhydrid. Aus dem salzsauren Glycinester wurde Glycinanhydrid nach der neuen Methode von E. Fischer⁴⁾ bereitet, welche die Isolierung des freien Esters umgeht.

Salzsaures Glycyl-glycin. Das rohe Glycinanhydrid wurde direkt auf salzsaures Glycylglycin verarbeitet; die heiße Lösung in konzentrierter Salzsäure haben wir dabei durch ein Filtrierleinen gegossen, um sie von Kochsalz zu befreien. Sonst nach dem Verfahren von E. Fischer⁵⁾. Ausbeute: Aus 80 g Roh-Glycinanhydrid wurden 88—90 g salzsaures Glycylglycin erhalten.

Salzsaurer Glycyl-glycinäthylester. Das salzsaure Glycylglycin wurde nach E. Fischer⁶⁾ durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in den salzsauren Ester übergeführt. Wir verfahren dabei folgendermaßen:

- 1) Diese Berichte 27, 59 [1894]. 2) Diese Berichte 36, 1507 [1903].
 3) Diese Berichte 36, 1508 [1903]. 4) Diese Berichte 39, 2930 [1906].
 5) Diese Berichte 34, 2871 [1901]. 6) Ebenda, 2872.

50 g salzsaures Glycylglycin werden in das heiße Gemisch von 1000 ccm absolutem Alkohol und 180 g kalt mit Salzsäure gesattigtem (etwa 75 Gewichtsprocente Salzsäure enthaltendem) absolutem Alkohol gegeben. Es löst sich bei 5 Minuten langem Kochen klar auf. Bleibt die Lösung noch durch Kochsalz trüb, so muß sie durch ein Faltenfilter gegossen werden. Man kühlt rasch ab, läßt 10 Minuten in Eiswasser stehen, saugt den in glänzenden, weißen Schüppchen erhaltenen Ester ab, wäscht mit kaltem Alkohol und Äther aus und trocknet im Vakuum.

Die alkoholische Mutterlauge wird sofort wieder zum beginnenden Sieden erhitzt, ca. 20 g absolut-alkoholische Salzsäure zugegeben und wieder 50 g salzsaures Glycylglycin eingetragen, welches sich bei kurzem Kochen ebenso leicht löst wie die erste Portion. Nach dem Abkühlen und Absaugen des Esters kann dieselbe alkoholisch-salzsaure Flüssigkeit noch zweimal unter jeweiliger Zugabe von etwa 20 ccm frischer alkoholischer Salzsäure zu derselben Operation benutzt werden, ohne daß die Ausbeute oder Reinheit geringer wird.

Erhalten wurden aus je 50 g salzsaurem Glycylglycin durchschnittlich 50 g reiner salzsaurer Ester vom Schmp 182°, entsprechend 95% der theoretischen Ausbeute.

Diazoacetyl-glycinäthylester. Bei der Darstellung dieses Diazoesters nach der Vorschrift von Curtius und Darapsky¹⁾ gelang es durch nachstehende Abänderungen die Ausbeute beträchtlich zu erhöhen:

30 g salzsaurer Glycylglycinester werden in einem hohen Becherglas in 60 ccm einer doppeltmolekularen Natriumacetatlösung (136 g Natriumacetat in Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt) gelöst, in eine Kältemischung gestellt, mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser vermischt und hierauf mit 6 ccm Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt sehr bald zu einer lockeren, gelben Krystallmasse, die sich etwa auf das 5-fache Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit ausdehnt. Man läßt 4—5 Stunden in der Kältemischung stehen, saugt ab und wäscht, wie in der Vorschrift angegeben, aus. Ausbeute 18—19 g nahezu reiner Ester vom Schmp. 106° = 70% der Theorie (gegen 52—57% nach dem älteren Verfahren). Zweckmäßig wird der Ester alsbald aus der dreifachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert, da das Rohprodukt sich allmählich zersetzt, der reine Ester vom Schmp. 107° dagegen unbegrenzt haltbar ist.

Diazoacetyl-glycin-hydrazid, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

8.5 g reiner Diazoacetyl-glycinester werden in 85 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, 5 g reines Hydrazinhydrat zugegeben und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 20 Minuten tritt plötzlich Trübung der bis dahin klaren Flüssigkeit und Ab-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1375 [1906].

scheidung eines weißen, sandigen Niederschlages ein. Derselbe wird heiß abfiltriert; seine Menge betrug 0.2 g.

Aus dem klaren gelben Filtrat krystallisiert das Hydrazid beim langsamen Abkühlen in prachtvollen, glänzenden, gelben Blättern aus. Nach einstündigem Stehen in Eis wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 6.5 g = 82% der Theorie an nahezu reiner Substanz.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus der 30-fachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert. Bei jedesmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol entsteht immer wieder etwas von demselben farblosen, schwer löslichen Körper, welcher bei der Darstellung abfiltriert wurde.

Zu den Analysen wurde die fein zerriebene und 30 Stunden im Vakuum getrocknete Substanz, um Verpuffungen zu vermeiden, im Kupferschiffchen mit viel feinem Kupferoxyd gemischt.

0.1079 g Sbst.: 0.1181 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 0.1145 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 47.0 ccm N (17°, 757 mm).

C₄H₇O₂N₅ (M = 157). Ber. C 30.57, H 4.46, N 44.59.

Gef. » 29.85, 30.44, » 4.73, 4.47, » 44.48.

Bestimmung des Diazostickstoffs.

0.20 g Sbst. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, 31.4 ccm N (25°, 758 mm).

Ber. N 17.8. Gef. N 17.5.

Diazoacetyl-glycinhydrazid krystallisiert in gelben, glänzenden Blättern, welche in Wasser leicht, in heißem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol, Äther und Aceton schwer löslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neutral, braust mit verdünnten Säuren oder Jodlösung auf unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung und wird von Natronlauge beim Erwärmen ohne Gasentwicklung entfärbt. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird aus der Verbindung Hydrazinsalz abgespalten; beim Schütteln der erkalteten Lösung mit Benzaldehyd erhält man nur mehr gelbes Benzalazin vom Schmp. 93°. Die wäßrige Lösung wird durch Silbernitrat sofort in der Kälte reduziert. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich das Hydrazid von 120° an dunkler und zersetzt sich bei 147° plötzlich unter Aufschäumen; durch Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es.

Benzal-diazoacetyl-glycin-hydrazid,
N₂CHCO.NHCH₂CO.NHN:CHC₆H₅.

1.6 g reines Diazoacetyl-glycinhydrazid werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1.1 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt und die

Mischung 5 Minuten kräftig geschüttelt. Es entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 2.1 g (Theorie 2.4 g).

Da der sehr schwer lösliche Körper sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde er nochmals mit heißem Alkohol und Äther behandelt und fein gepulvert im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich und wurde darum zur Analyse mit Bleichromat gemischt.

0.1285 g Sbst.: 31.7 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_5$ (M = 245). Ber. N 28.57. Gef. N 28.75.

Benzal-diazoacetyl-glycinhydrazid bildet fast weiße, winzige Nadelchen, die bei 199—200° schmelzen. Es ist in allen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Ligroin in der Kälte wie in der Hitze fast unlöslich.

Aceton-Diazoacetyl-glycin-hydrazon,
 $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$.

2.0 g Diazo-hydrazid werden in 70 ccm absolutem Alkohol aufgeköcht, von dem kleinen unlöslichen Rückstand abfiltriert und die klare gelbe Flüssigkeit mit 55 ccm reinem Aceton versetzt. Man kocht noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad und läßt dann abkühlen. Die Acetonverbindung beginnt sich manchmal schon auf dem Wasserbad, sonst beim Abkühlen in kleinen, hellgelben Blättchen abzuschneiden. Sie wird nach einstündigem Stehenlassen in Eis abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 1.8 g vom Schmp. 173°.

Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus einer Mischung von Alkohol und Aceton stieg der Schmelzpunkt um 5°.

0.1340 g Sbst.: 42.0 ccm N (21°, 763 mm).

$C_7H_{11}O_2N_5$ (M = 197). Ber. N 35.53. Gef. N 35.64.

Aceton-Diazoacetyl-glycinhydrazon krystallisiert in glänzenden, hellgelben Blättchen, welche bei 178° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist in Wasser ziemlich schwer, in kaltem Alkohol, Aceton und Äther sehr schwer löslich; von heißem Alkohol wird er leicht aufgenommen. Beim Versetzen der warmen, gelben, alkoholischen Lösung mit Kali tritt Entfärbung ein.

Salzsaures Monochloracetyl-glycin-hydrazid,
 $CH_2ClCO.NHCH_2CO.NHNH_2, HCl$.

2 g Diazoacetyl-glycinhydrazid werden fein zerrieben, in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und trocknes Salzsäuregas vorsichtig eingeleitet. Unter Stickstoff-Entwicklung fällt ein weißer Niederschlag aus. Man leitet solange Salzsäure ein, bis das gelbe Hydrazid sich vollständig in das weiße Salz umgewandelt hat. Der Körper wird

abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 1.6 g.

0.1240 g Sbst.: 22.2 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1533 g Sbst.: 0.2169 g AgCl (Carius).

$C_4H_9O_2N_3Cl_2$ (M = 202). Ber. N 20.79, Cl 35.15.

Gef. » 20.45, » 34.98.

0.1280 g Sbst. gaben in HNO_3 -haltigem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt: 0.0913 g AgCl.

Ber. HCl 18.07. Gef. HCl 18.14.

Salzsaures Monochloracetyl-glycinhydrazid ist ein weißes Pulver vom Schmp. 168°. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlöslich. In heißem Alkohol löst es sich unter Dissoziation. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Benzal-monochloracetyl-glycin-hydrazid,



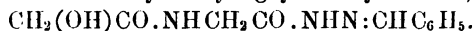
0.5 g salzsaures Hydrazid werden in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt. Der weiße Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 0.5 g.

0.1382 g Sbst.: 20.1 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_3Cl$ (M = 253.5) Ber. N 16.57. Gef. N 16.53.

Benzal-monochloracetyl-glycinhydrazid bildet ein in Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes, amorphes Pulver, welches bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

Benzal-oxyacetyl-glycin-hydrazid,



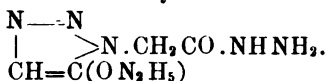
Diazoacetyl-glycinhydrazid wird in konzentrierter wäßriger Lösung in der Kälte mit einer Spur Schwefelsäure angesäuert. Man läßt stehen, bis die sofort eintretende, stürmische Stickstoff-Entwicklung beendet ist. Die Flüssigkeit entfärbt sich hierbei vollständig. Beim Schütteln mit Benzaldehyd gewinnt man eine rein weiße, flockige Masse, welche abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird.

0.1020 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$ (M = 235). Ber. N 17.87. Gef. N 17.88.

Benzal-oxyacetyl-glycinhydrazid bildet farblose Nadelchen, welche in Wasser und Alkohol in der Kälte mäßig, in der Wärme leicht löslich sind. In Äther ist die Substanz unlöslich. Schmp. 143°.

5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid-Diammonium,



Dieses Salz ist identisch mit dem Nebenprodukt, welches sich bei der Darstellung des Diazoacetyl-glycinhydrazids aus Diazoester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in kleinen Mengen bildet. Je größer der Überschuß an Hydrazinhydrat, je konzentrierter die Lösung und je länger man kocht, um so mehr wird von dieser Substanz erhalten.

Um eine möglichst vollkommene Umlagerung der Diazoverbindung in das Triazolonderivat zu erzielen, verfährt man folgendermaßen:

7.0 g reiner Diazoacetyl-glycinester werden in 50 ccm absolutem Alkohol in der Hitze gelöst, 8 g Hydrazinhydrat zugegeben und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich die weiße, körnige Masse des Diammoniumsalzes auszuschcheiden, und die gelbe Lösung entfärbt sich mehr und mehr. Nach 5-stündigem Kochen wird die noch schwach gelbliche Flüssigkeit abgessen, der Rückstand mit kleinen Mengen absoluten Alkohols ausgekocht, dann abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6.0 g vom Schmp. 170°.

Aus der abgegossenen, gelblichen Lösung krystallisierte bei längerem Stehen eine kleine Menge des gelben Diazohydrazids aus. Um die Umlagerung vollständig zu machen, haben wir die Lösung in der Hitze mit weiteren 4 g Hydrazinhydrat versetzt und 2 Stunden gekocht, worauf die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war. Es schieden sich dabei noch 0.4 g Triazolonderivat aus, während aus der abgegossenen Flüssigkeit kein Diazohydrazid mehr auskrystallisierte. Gesamtausbeute demnach 6.4 g = 98% der Theorie.

Zur Reinigung wird das Salz in wenig Wasser gelöst, filtriert und die wäßrige Lösung so lange mit reinem absolutem Alkohol versetzt, bis die entstehende milchige Trübung auch beim Umschütteln eben bestehen bleibt. Im Verlauf einiger Stunden scheiden sich aus der kalt gehaltenen Flüssigkeit zierliche, rötlich-weiße, feder- und fächerförmige Krystalle aus vom Schmp. 173°, welche nach 24 Stunden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Die so gewonnenen Krystalle werden gepulvert, nochmals eine Stunde mit absolutem Alkohol ausgekocht und, wie eben beschrieben, aus der wäßrigen Lösung mit Alkohol ausgefällt; sie zeigen nunmehr den Schmp. 175°.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich; mischt man sie zur Stickstoff-Bestimmung in gewöhnlicher Weise im Kupferschiffchen mit feinem Kupferoxyd, so erhält man um 3—5% zu niedrige Werte. Sie wurde daraufhin, mit viel feinem Bleichromat im Rohr gemischt, verbrannt.

0.1249 g Sbst.: 0.1141 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 0.1438 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 43.7 ccm N (10°, 764 mm).

$C_4H_{11}O_2N_7$ ($M = 189$). Ber. C 25.40, H 5.82, N 51.85.
 Gef. » 24.91, 25.63, » 5.87, 6.03, » 51.84.

Oxytriazolacethydrizid-diammonium ist in Wasser sehr leicht löslich mit ganz schwach alkalischer Reaktion. In Alkohol, Äther und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es, auch in der Hitze, unlöslich. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich bei 175° unter Aufschäumen. Die wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat beim Erwärmen.

Um zu beweisen, daß der in Alkohol unlösliche Körper, welcher beim Kochen des Diazohydrazids mit Alkohol allein, insbesondere also bei jedem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, immer in geringer Menge entsteht, identisch ist mit dem durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycinester erhaltenen Produkt, haben wir folgende Versuche angestellt:

1. 0.5 g reines, frisch dargestelltes Diazohydrazid wurde mit 50 ccm absolutem Alkohol 50 Stunden auf dem Wasserbad gekocht;
2. 0.5 g desselben Produkts wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von 10 Tropfen Hydrazinhydrat 15 Stunden gekocht;
3. 0.5 g Diazoacetyl-glycinester wurden in alkoholischer Lösung mit 10 Tropfen Hydrazinhydrat 15 Stunden gekocht.

In allen drei Fällen war nach kurzem Erhitzen Trübung, dann Abscheidung eines farblosen Niederschlags zu beobachten. Während bei Versuch 2 und 3 das abfiltrierte und getrocknete Diammoniumsalz etwa 0.3 g betrug, wurden bei Versuch 1 nur geringe Mengen erhalten. Alle drei Produkte zeigten denselben Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

Aus den Filtraten krystallisierten bei den drei Versuchen nach dem Erkalten noch kleine Mengen gelben Diazoacetyl-glycinhydrazids aus.

Einwirkung von Benzaldehyd.

Versetzt man die wäßrige Lösung von 1.9 g Diammoniumsalz mit 3.2 g (3 Mol.) Benzaldehyd und schüttelt, so bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Man erhält so 4.4 g eines gelben Pulvers, das ein Gemisch von Benzalazin und Benzal-oxytriazolacethydrizid darstellt. Demselben wurde durch wiederholtes Auskochen mit Äther das Benzalazin entzogen. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen hinterblieben nach dem Verdunsten des Äthers 2.0 g Benzalazin vom Schmp. 93° . Die in Äther unlösliche, weißlich gelbe Substanz (2.3 g) schmolz zwischen 185° und 190° unter Aufschäumen und stellt, wie weiter unten ersichtlich, die Benzalverbindung des Oxytriazolacethydrizids dar.

Ber. 2.1 g Benzalazin, gef. 2.0 g
 » 2.5 » Benzaloxxytriazolacethydrizid, » 2.3 »

5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid-Kalium,
 $C_2H_3N_3(OK).CH_2CO.NH.NH_2$.

4.0 g Diazoacetyl-glycinhydrazid werden mit 130 ccm absolutem Alkohol aufgeköcht, von dem geringen unlöslichen Rückstand die klare, gelbe Flüssigkeit abfiltriert und tropfenweise mit einer Lösung von 2 g Kalihydrat in absolutem Alkohol versetzt, bis Entfärbung eintritt. Verbraucht wurden dazu etwa 1.5 Kali. Kocht man nunmehr am Rückflußkühler, so scheidet sich alsbald eine weiße, krystallinische Masse aus. Nach einer halben Stunde wird die heiße Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mehrfach mit absolutem Alkohol und Äther ausgeköcht, abgesaugt und getrocknet.

Beim Arbeiten in möglichst absolut alkoholischer Lösung beträgt die Ausbeute an Kaliumsalz bis zu 3.6 g

0.1230 g Sbst.: 36.6 ccm N (8°, 766 mm). — 0.1060 g Sbst.: 0.0470 g K_2SO_4 .

$C_4H_6O_2N_3K$ (M = 195). Ber. N 35.90, K 20.00.
 Gef. » 36.05, » 19.91.

Oxytriazolacethydrazid-kalium krystallisiert in weißen, seiden-glänzenden Nadelchen, welche in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich sind. Sie schmelzen gegen 245° unter Aufschäumen.

Einwirkung von Benzaldehyd.

1.0 g Kaliumsalz wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit 0.6 g Benzaldehyd geschüttelt. Der flockige Niederschlag von Benzal-oxytriazolacethydrazid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten: 1.3 g Rohprodukt. Zur Entfernung von Spuren von Benzalazin wird dasselbe mit Äther mehrfach ausgeköcht, wieder abgesaugt und getrocknet.

5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid-Silber,
 $C_2HN_3(OAg).CH_2CO.NHNH_2$.

I. Darstellung aus Oxytriazolacethydrazid-Diammonium.

Eine wäßrige Lösung von 1.9 g Diammoniumsalz wird solange mit einer 10-prozentigen Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Verbraucht: 17 ccm = 1.7 g $AgNO_3$; berechnet 1.7 g $AgNO_3$. Der weiße, flockige Niederschlag, der sich allmählich hellrötlich färbt, wird nach einstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 2.7 g Silbersalz; Ausbeute quantitativ.

II. Darstellung aus Oxytriazolacethydrazid-Kalium.

Eine wäßrige, mit 1 ccm Eisessig angesäuerte Lösung von 3 g Kalisalz wird, wie bei Darstellung I beschrieben, mit 10-prozentigem Silbernitrat versetzt. Verbraucht 26 ccm = 2.6 g $AgNO_3$, entsprechend der Theorie. Der

Niederschlag wird wie oben behandelt. Ausbeute an Silbersalz quantitativ: 4.0 g.

III. Darstellung aus Oxytriazol-acethydrasid.

Aus dem später beschriebenen freien Oxytriazol-acethydrasid entsteht durch Fällen der wäßrigen Lösung mit 10-prozentigen Silbernitrat sofort der weiße, flockige Niederschlag von Oxytriazolacethydrasid-silber. Er wird nach dem Absaugen wie oben ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

I. Aus dem Diammoniumsalz dargestellt:

0.1324 g Sbst.: 29.0 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1297 g gaben in HNO_3 gelöst und mit HCl gefällt: 0.0627 g AgCl.

II. Aus dem Kaliumsalz dargestellt:

0.0903 g Sbst.: 20.1 ccm N (15°, 752 mm). — 0.1566 g gaben in HNO_3 gelöst und mit HCl gefällt: 0.0775 g AgCl.

III. Aus dem freien Hydrasid dargestellt:

0.50 g gaben in HNO_3 gelöst und mit HCl gefällt: 0.256 g AgCl.

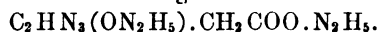
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_5\text{Ag}$ (M = 264). Ber. N 26.52, Ag 40.91.

Gef. » 25.04, 25.66, » 36.39, 37.25, 38.54.

Wie aus den Analysen hervorgeht, ist der Silbergehalt kein konstanter.

Oxytriazolacethydrasid-silber ist ein in Wasser, Alkohol und Äther unlöslicher, weißer, amorpher Körper, der sich am Licht hellrötlich färbt, aber nicht weiter verändert. Beim Erwärmen mit Wasser schwärzt er sich; die ammoniakalische Lösung wird schon in der Kälte langsam reduziert. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz leicht auf. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz mit schwachem Geräusch; im Schmelzröhrchen färbt sie sich von 150° an dunkler und verpufft, ohne zu schmelzen, gegen 200°.

5-Oxytriazol-1-essigsäures Diammonium,



Oxytriazol-essigsäure wurde zunächst nach der Vorschrift von Curtius und Thompson¹⁾, später in größeren Mengen folgendermaßen gewonnen:

17 g Diazoacetyl-glycinester ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden mit 60 ccm reiner, 4-fach-normaler Kalilauge 15 Minuten gekocht, dann unter starker Kühlung mit der äquivalenten Menge (19 ccm) konzentrierter Salzsäure versetzt. Der sofort sich abscheidende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an reinem Produkt vom Schmp. 170° betrug 12.5 g = 87% der Theorie.

Diammoniumsalz: 2.9 g Oxytriazol-essigsäure werden in 160 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und in die klare heiße Flüssigkeit tropfenweise 2.0 g Hydrazinhydrat gegeben. Das

¹⁾ Diese Berichte 39, 3409 [1906].

zurück, aber auch organische Substanz, welche durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Wasser nicht von ersterem getrennt werden konnte. Aus dem alkoholischen Auszug krystallisierte beim Eindampfen freie Oxytriazol-essigsäure aus vom Schmp. 170°, ein Zeichen, daß durch Zusatz der Mineralsäure Hydrazin sich abgespalten hatte. Letzteres konnte in der Tat als Benzalazin nachgewiesen werden.

Darstellung des Hydrazids aus dem Silbersalz.

4 g Oxytriazolacethydrizid-silber werden fein zerrieben, in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das Silbersalz beginnt sich sofort zu schwärzen. Das Einleiten wird fortgesetzt, bis die weiße Suspension des Salzes völlig in den schwarzen Niederschlag des Schwefelsilbers übergegangen ist. Letzteres wird nunmehr abgesaugt, das Filtrat durch einen Luftstrom von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und die klare Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet. Man erhält so schön krystallisierte, farblose Krusten, die abgepreßt und getrocknet werden. Ausbeute: 2.4 g vom Schmp. 147°.

Die so erhaltene, nicht umkrystallisierte Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.1280 g Sbst.: 0.1260 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.0922 g Sbst.: 0.0920 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.0872 g Sbst.: 30.9 ccm N (15°, 744 mm). — 0.0982 g Sbst.: 34.5 ccm N (16°, 750 mm).

C₄H₇O₂N₃ + H₂O (M=175). Ber. C 27.43, H 5.14, N 40.00.

Gef. » 26.85, 27.21, » 5.38, 5.35, » 40.41, 40.21.

Oxytriazolacethydrizid krystallisiert aus heißem Wasser beim Abkühlen in schön ausgebildeten, farblosen, rechteckigen Täfelchen, die anisotrop sind und im Polarisationsmikroskop lebhaften Perlmutterglanz zeigen. Es ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem leicht löslich. In Alkohol, Äther und Aceton ist das Hydrazid auch beim Erwärmen schwer löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und entwickelt bei anhaltendem Kochen Gas.

Salzsaures 5-Oxytriazol-1-acet-hydrizid,



0.5 g Hydrazid werden in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol suspendiert und so viel Wasser zugefügt, bis eben Lösung eintritt. Die Flüssigkeit bleibt beim Abkühlen klar. Hierzu werden 30 ccm mit Salzsäuregas behandelter Äther zugesetzt. Zu der entstehenden Trübung werden nochmals 50 ccm Äther gefügt, worauf beim Stehen in der Kälte das Salz sich in weißen Flocken abscheidet. Dieselben werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Erhalten 0.2 g. Aus dem Filtrat schieden sich nach längerem Stehen noch 0.3 g eines Salzes aus, das nach der Probe mit Benzaldehyd schon etwas abgespaltenes Hydrazinsalz enthält.

Das zuerst erhaltene Produkt gab in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd das farblose, vorher beschriebene Benzal-oxytriazolacethydrazid.

0.1940 g Sbst. gaben in $\bar{H}NO_3$ -haltigem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt: 0.1438 g $AgCl$.

$C_4H_5O_2N_3Cl$ ($M = 193.5$). Ber. HCl 18.86. Gef. HCl 18.85.

Salzsaures Oxytriazolacethydrazid ist ein weißes, amorphes Pulver, welches in Wasser spielend löslich, in Alkohol und Äther fast unlöslich ist. Es schmilzt bei 174° unter Zersetzung.

Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid,
 $C_2HN_3(OH).CH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Die Bildung dieses Körpers aus dem Diammonium- und Kaliumsalz des Oxytriazolacethydrazids ist bereits im Vorigen beschrieben. Aus dem freien Hydrazid wurde er auf folgende Weise gewonnen:

Die wäßrige Lösung von 0.5 g Oxytriazol-acethydrazid ward mit der gleichen Menge Benzaldehyd geschüttelt, der sofort entstehende, weiße, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Reinigung mehrfach mit Äther ausgekocht. Schmp. $185-190^\circ$.

Durch den Mischschmelzpunkt wurde die so erhaltene Verbindung identifiziert mit den aus dem Diammonium- und aus dem Kaliumsalz dargestellten Produkten.

Zu den Stickstoff-Bestimmungen wurde die schwer verbrennliche Substanz mit viel feinem Bleichromat im Rohr gemischt.

I. Aus dem Kaliumsalz dargestellt:

0.1314 g Sbst.: 0.2574 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1200 g Sbst. : 28.4 ccm N (11° , 770 mm).

II. Aus dem Diammoniumsalz dargestellt:

0.1337 g Sbst.: 33.5 ccm N (17° , 747 mm).

III. Aus dem freien Hydrazid dargestellt:

0.1245 g Sbst.: 31.2 ccm N (18° , 748 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ ($M = 245$). Ber. C 53.88, H 4.49, N 28.57.

Gef. > 53.42, > 4.73, > I. 28.46, II. 28.43, III. 28.34.

Benzal-oxytriazolacethydrazid ist ein weißes, amorphes Pulver, welches sich gegen 190° unter Aufschäumen zersetzt. Es ist in Wasser und Äther auch in der Wärme unlöslich, in Alkohol in der Kälte mäßig, beim Kochen leichter löslich und scheidet sich aus der Lösung nur schwierig wieder aus. Auch beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser wird die Substanz nur unvollkommen wieder gefällt.

Aceton-5-Oxytriazol-1-acet-hydrazon,
 $C_2HN_3(OH).CH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$.

0.8 g Oxytriazol-acethydrazid werden mit etwa 40 ccm Aceton aufgeköcht und dann so lange tropfenweise Wasser zugegeben, bis bei weiterem Erwärmen eben Lösung erfolgt. Nach kurzem Erhitzen wird die klare Lösung abgekühlt,

wobei keine Ausscheidung eintritt, und im Vakuum eingedunstet. Die Aceton-Verbindung hinterbleibt als strahlig-krySTALLINISCHE Masse. Erhalten wurden 0.9 g.

0.1470 g Sbst.: 0.2313 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₇H₁₁O₂N₅ (M = 197). Ber. C 42.64, H 5.58.

Gef. » 42.91, » 5.86.

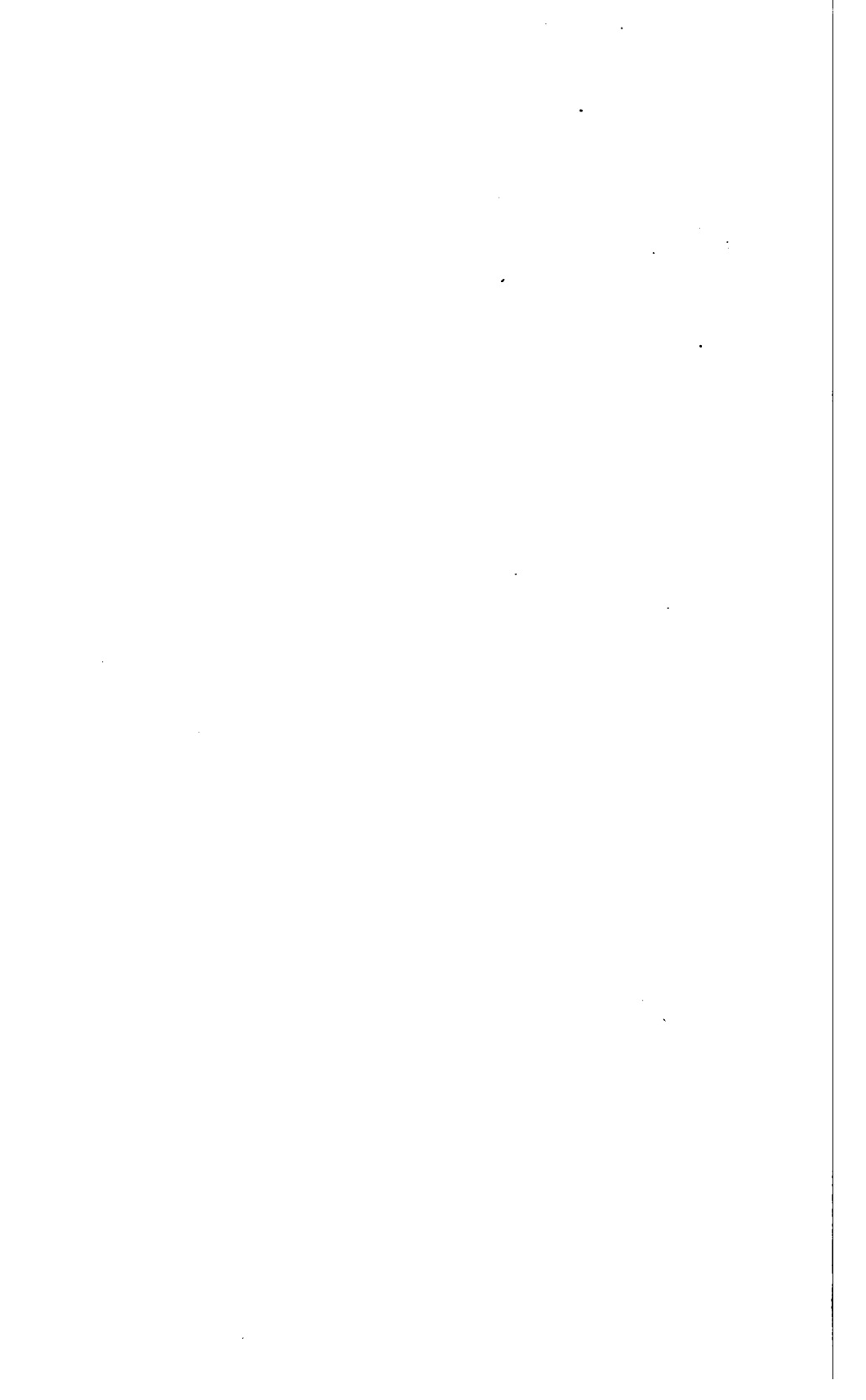
Aceton-oxytriazolacethydrizid ist schon in kaltem Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Schmp. 155—160°. In Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, beim Aufkochen damit geht es in Lösung; die nach dem Erkalten sich in dichten Flocken wieder ausscheidende Verbindung schmilzt bei 145° und stellt das nicht ganz reine freie Hydrizid dar. In Äther und Aceton ist die Aceton-Verbindung auch in der Wärme fast unlöslich.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 5-Oxytriazol-1-acet-hydrizid.

(Bildung von 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acet-azid.)

Versetzt man die wäßrige Lösung des Oxytriazol-acethydrizids mit Natriumnitrit, so färbt sich dieselbe allmählich violett. Auf Zusatz von Essigsäure nimmt die Färbung zu. Schüttelt man die nun tief violettrote saure Lösung mit Äther, so färbt sich letzterer intensiv gelb. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung auf dem Uhrglas hinterbleibt ein gelbes Öl, das mit Silbernitrat ein leuchtend grünes Silbersalz fallen läßt.

Ob dieses Öl in der Tat das erwartete Nitroso-oxytriazolacetazid darstellt, wurde noch nicht näher untersucht.



SONDERABDRUCK.

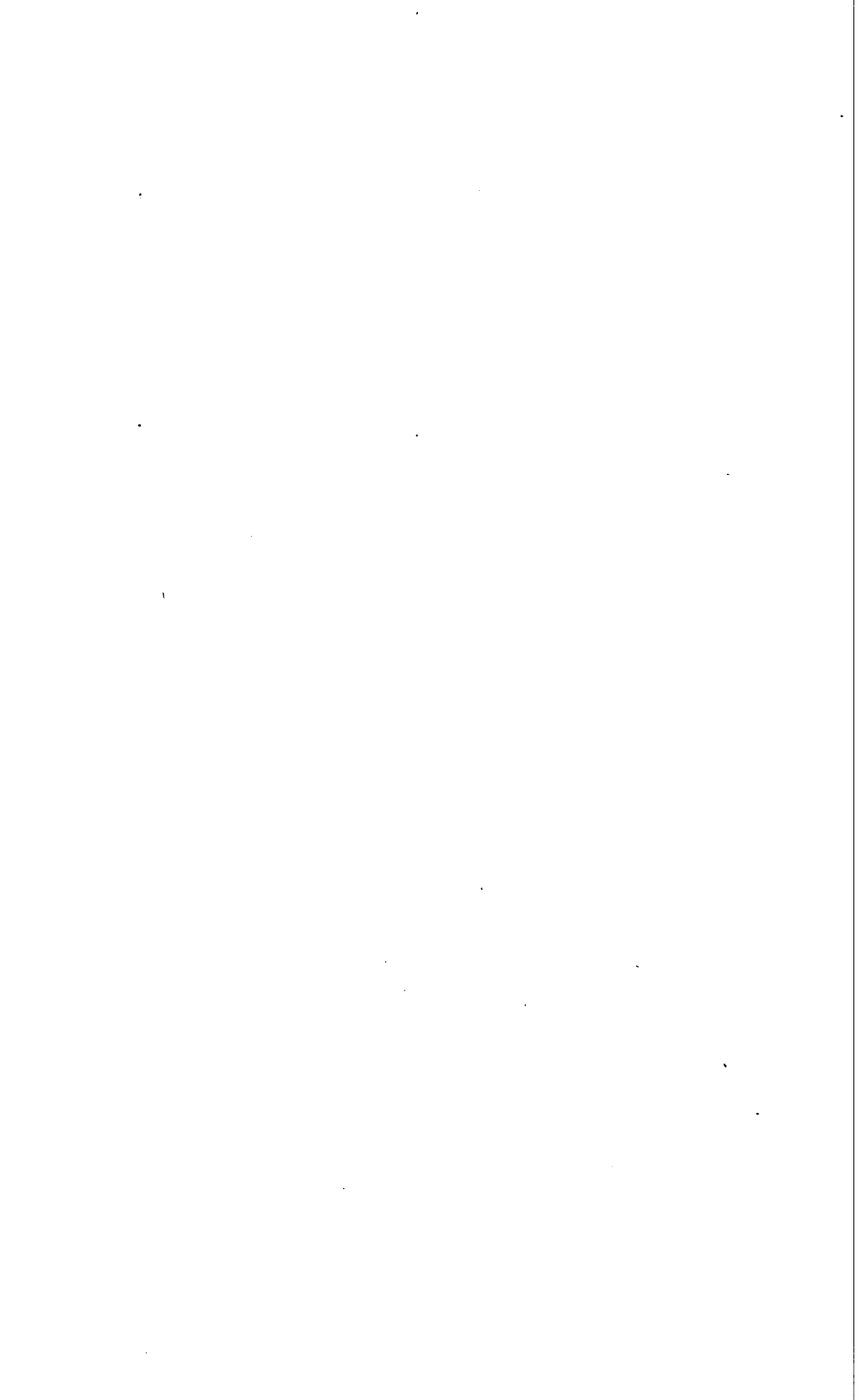
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 6.

24.

172. August Darapsky: Über den sogenannten unsymmetrischen Azinbernsteinsäureester.

BERLIN 1910.

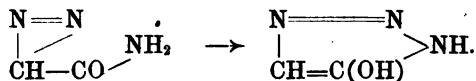


172. August Darapsky: Über den sogenannten unsymmetrischen Azinbernsteinsäureester.

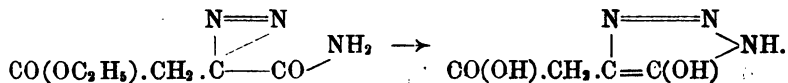
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. April 1910.)

Curtius und Thompson¹⁾ haben gezeigt, daß Diazoacetamid unter dem Einfluß von Alkalien sich zu 5-Triazolon (5-Oxy-1.2.3-triazol) umlagert:

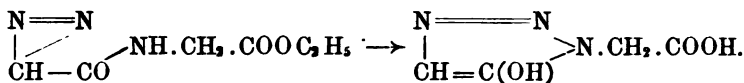


Danach konnte man erwarten, daß Diazosuccinaminsäureester einer ähnlichen Umwandlung zu Oxytriazol-essigsäure fähig sei:

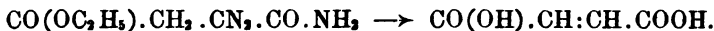


¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 46 ff. [1892]. ²⁾ Diese Berichte 39, 4140 [1906].

Die so entstehende 5-Oxy-1.2.3-triazol-4-essigsäure wäre von besonderem Interesse wegen ihrer Stellungsisomerie mit der aus Diazoacetyl-glycinester erhaltenen 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-essigsäure¹⁾:



Auf Veranlassung von Curtius hat Hr. Poizat vor zwei Jahren im hiesigen Institut die Einwirkung von Alkalien auf Diazosuccinaminsäureester näher untersucht. Er fand, daß der Diazoester hierbei schon in der Kälte zum größten Teil unter Stickstoffentwicklung und Abspaltung von Ammoniak zu Fumarsäure verseift wird:



Dieses Ergebnis steht auch mit dem Verhalten der übrigen Derivate der Diazobernsteinsäure im Einklang, deren Molekül weit unbeständiger ist, als das der Diazoessigsäure; so liefert roher Diazobernsteinsäureester beim Versuch, ihn durch Destillation mit Wasserdampf über Baryhydrat zu reinigen, unter Abgabe seines Stickstoffs Fumarsäureester²⁾ und erleidet auch bei der Destillation im Vakuum stürmische Zersetzung³⁾.

Hr. Poizat konnte aber weiter zeigen, daß Diazosuccinaminsäureester mit Alkalien außer Fumarsäure noch eine andere Verbindung liefert, die sich zwar wegen ihrer äußerst geringen Menge nicht isolieren ließ, die aber durch eine sehr empfindliche Reaktion mit salpetriger Säure ausgezeichnet ist. Versetzt man nämlich die alkalische Reaktionsflüssigkeit mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an und übersättigt darauf mit Ammoniak, so erhält man eine deutliche Gelbfärbung.

Wie sich ferner ergab, entsteht offenbar die gleiche Verbindung beim Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester mit Pyridin. Hr. Poizat gelangte so zu einem farblosen, in schönen Blättchen krystallisierenden Körper vom Schmp. 209°; dieser gab in verdünnter, wäßriger Lösung mit salpetriger Säure dieselbe Reaktion, während in konzentrierter Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit und Schwefelsäure ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der von Alkalien mit orangegelber Farbe spielend aufgenommen wurde. Mit Diazotoluolsulfat lieferte die Substanz in alkalischer Lösung einen

¹⁾ Diese Berichte 39, 3409, 4142 [1906].

²⁾ Curtius und Müller, diese Berichte 37, 1265 [1904].

³⁾ Ebenda; Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 564 [1891].

gelben, flockigen Niederschlag. Ein gleiches Verhalten gegen Diazoniumsalze zeigt aber nach den Beobachtungen von Curtius und Thompson¹⁾ 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-essigsäure; danach schien die durch Einwirkung von Pyridin auf Diazosuccinaminsäureester erhaltene Verbindung in der Tat ein Derivat der erwarteten isomeren 5-Oxy-1.2.3-triazol-4-essigsäure darzustellen. Aus Mangel an Material konnte Hr. Poizat nur eine Stickstoff-Bestimmung ausführen; diese ergab indessen 3 % Stickstoff weniger, als der Zusammensetzung eines Oxytriazolesigesters entspricht.

Da Hr Poizat aus äußeren Gründen nicht in der Lage war, die Untersuchung fortzusetzen, so habe ich mich im Einverständnis mit Hrn. Geheimrat Curtius dieser Aufgabe unterzogen. Zunächst wurden neue Mengen der Verbindung durch Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester mit Pyridin dargestellt. Es gelang weiter, die gleiche Substanz, wenn auch in bedeutend schlechterer Ausbeute, durch Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester allein ohne Zusatz von Pyridin zu erhalten; das Pyridin nimmt somit an der Zusammensetzung des Körpers nicht teil, sondern wirkt nur als Lösungsmittel.

Die Analysen und die Bestimmung der Molekulargröße führten zu der empirischen Formel $C_{10}H_{12}O_5N_4$. Danach entsteht die Verbindung aus zwei Molekülen Diazosuccinaminsäureester unter Austritt von einem Molekül Stickstoff und einem Molekül Alkohol und muß somit eine ganz andere Konstitution besitzen, als ursprünglich angenommen wurde. Die durch Einwirkung von salpetriger Säure daraus gewonnene Substanz zeigte die Eigenschaften eines Isonitrosokörpers, der sich seiner Zusammensetzung nach von der ursprünglichen Verbindung durch Austausch zweier Wasserstoffatome gegen die Isonitrosogruppe ableitet.

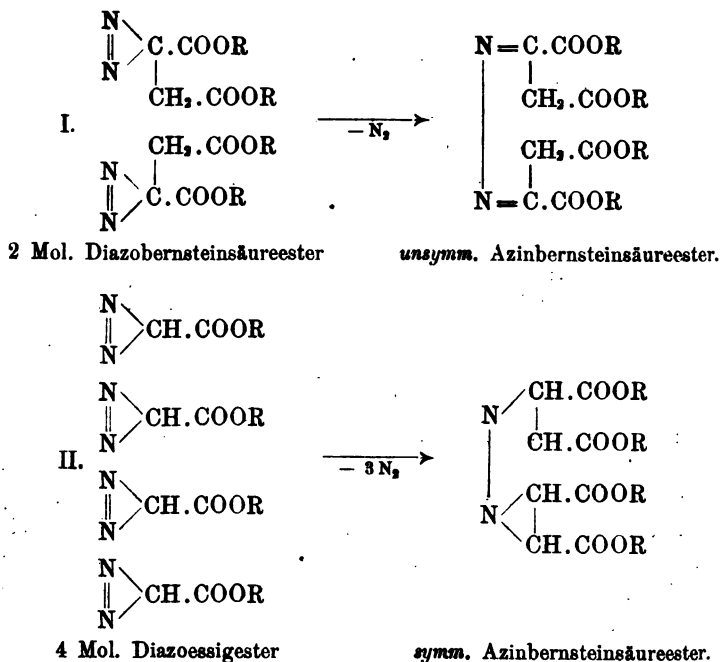
Obige Umwandlung des Diazosuccinaminsäureesters beim Erhitzen erinnert in ihrem Verlauf an eine schon vor 25 Jahren von Curtius und Koch²⁾ beschriebene analoge Reaktion des Diazobernsteinsäuremethylesters. Wie dort, so treten auch hier beim Erhitzen oder Aufbewahren zwei Moleküle Diazoester unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff mit einander zusammen zu einer gut krystallisierenden Verbindung vom Schmp. 149—150°. Letztere wurde von Curtius³⁾ als α - oder unsymmetrischer

¹⁾ Diese Berichte 39, 4143 [1906].

²⁾ Diese Beriche 18, 1299 [1885]; Curtius und Jay, Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 53 [1889].

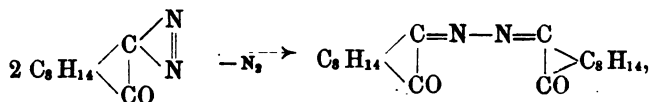
³⁾ Diese Berichte 18, 1304 [1885]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 133 [1889].

Azinbernsteinsäureester bezeichnet zum Unterschied von einem isomeren, nicht krystallisierenden, im übrigen Verhalten aber äußerst ähnlichen Methylester, dem β - oder symmetrischen Azinbernsteinsäureester, der durch Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester unter Stickstoff-Entwicklung entsteht; nach seiner Anschauung läßt sich die Bildung dieser beiden Ester folgendermaßen darstellen:



Freilich wies Curtius¹⁾ gleichzeitig darauf hin, »daß erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden müsse, ob die Azinbernsteinsäuren in der Tat diese Konstitution besitzen.«

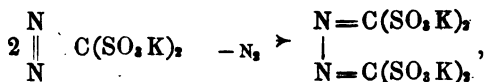
Inzwischen haben Angeli und Rimini²⁾ in der Umwandlung von Diazocampher in Azocamphenon oder Biscamphanonazin,



¹⁾ Diese Berichte 18, 1304 [1885].

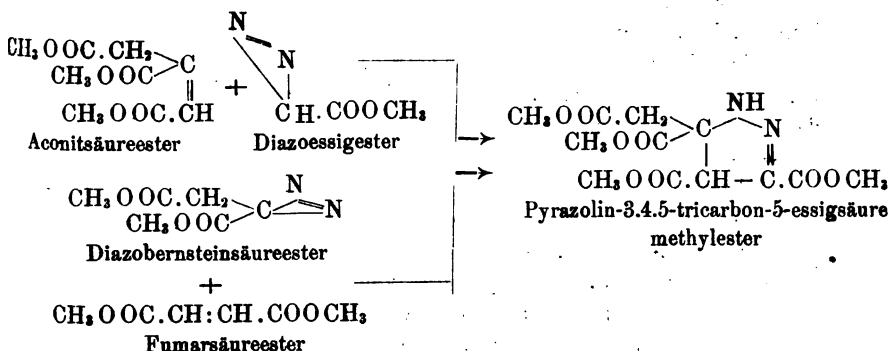
²⁾ Gazz. chim. Ital. 24, II, 44 [1894].

sowie v. Pechmann¹⁾ in der Bildung von azinmethan-disulfosaurem Kalium aus diazomethan-disulfosaurem Kalium,



Reaktionen aufgefunden, die dem Übergang der Diazobernsteinsäure in unsymmetrische Azinbernsteinsäure völlig entsprechen würden. Gleichwohl handelt es sich hierbei nur um eine scheinbare Analogie; während nämlich Azocamphenon als echtes Hydrazinderivat außer durch Erhitzen von Diazocampher auch aus Campherchinon durch Einwirkung von Hydrazin gewonnen werden kann und umgekehrt azinmethandisulfosaures Kalium mit Säuren neben schwefliger Säure Hydrazin abspaltet, haben bereits Curtius und Koch beobachtet, daß unsymmetrische Azinbernsteinsäure bei der Zersetzung mit Säuren kein Hydrazin liefert.

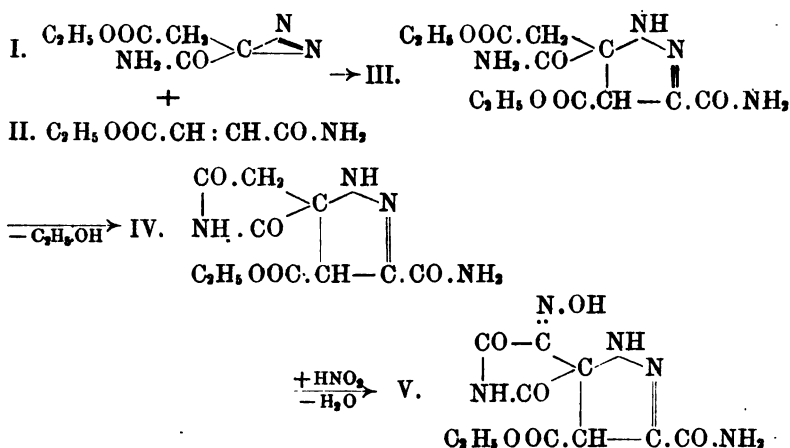
Dies veranlaßte mich, die Untersuchung des sogenannten *unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylesters von neuem aufzunehmen. Ich konnte dabei zunächst die früheren Angaben von Curtius und Koch über die Zusammensetzung und das Verhalten des Körpers durchaus bestätigen, fand indessen den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 154°. Des weiteren ergab sich die überraschende Tatsache, daß der sogenannte *unsymm.* Azinbernsteinsäuremethylester völlig identisch ist mit dem von Buchner und Witter²⁾ durch Vereinigung von Aconitsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbonessigsäure-methylester vom Schmp. 153°. Die Bildung dieser Verbindung aus Diazobernsteinsäureester ließe sich so erklären, daß letzterer zum Teil unter Verlust seines Gesamtstickstoffs in Fumarsäureester übergeht und dieser sich sodann mit unverändertem Diazoester zum Pyrazolinring zusammenschließt:



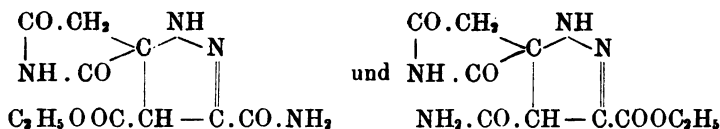
¹⁾ Diese Berichte 28, 2374 [1895]; 29, 2161 [1896].

²⁾ Diese Berichte 27, 873 [1894].

von der gefundenen Zusammensetzung. Die mit salpetriger Säure entstehende Verbindung endlich ist als Isonitrosoderivat (V) dieses Aminsäure-ester-imids zu betrachten:



Für obiges Aminsäure-ester-imid (IV) lassen sich a priori noch vier andere Formeln aufstellen: eine stellungsisomere durch Vertauschung der beiden Gruppen ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}$) und ($\text{CO}\cdot\text{NH}_2$) und drei strukturisomere, von denen zwei neben dem Pyrazolinring gleichfalls einen fünfgliedrigen, die dritte dagegen einen sechsgliedrigen Imidring aufweisen. Eine Entscheidung zwischen den beiden stellungsisomeren Formeln



läßt sich natürlich nicht treffen; dagegen halte ich im Hinblick auf die Bildung der Isonitrosoverbindung einerseits, sowie die besonders leichte Entstehung fünfgliedriger Ringe andererseits die noch außerdem möglichen strukturisomeren Formeln für wenig wahrscheinlich, so daß ich dieselben nicht weiter berücksichtigen will.

Als Aminsäure-ester-imid liefert die Verbindung beim Kochen mit starken Alkalien zwei Mol. Ammoniak; mit verdünnter Natronlauge erhält man dagegen annähernd ein Mol. Ammoniak, indem offenbar zunächst nur die Säureamidgruppe Verseifung erleidet, der Imidring dagegen nicht aufgespalten wird.

Daß die aus Diazosuccinaminsäureester erhaltene Verbindung in der Tat als Derivat der Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-

essigsäure zu betrachten ist, wurde endlich durch die Überführung in den bei 154° schmelzenden Methylester unmittelbar nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde die Substanz durch anhaltendes Kochen mit starker Natronlauge verseift, das Natriumsalz in das schwer lösliche Bleisalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die so erhaltene, in Wasser spielend lösliche Säure lieferte bei der Behandlung mit Diazomethan einen Methylester, der sich als völlig identisch erwies mit der aus Diazobernsteinsäureester allein oder unter Zusatz von Fumarsäureester, sowie mit der aus Diazoessigester und Aconitsäureester gewonnenen Verbindung.

Experimentelles.

Darstellung von Diazosuccinaminsäure-äthylester.

Asparagin (Kahlbaum) wurde nach dem vortrefflichen Verfahren von Schiff¹⁾ zu Asparaginsäure verseift und diese nach den Angaben von E. Fischer²⁾ in den salzsauren Diäthylester übergeführt. Letzterer wurde durch längeres Stehen im Vakuum über Natronkalk von überschüssiger Salzsäure befreit und nach der Vorschrift von Curtius und Müller³⁾ vorsichtig unter guter Kühlung mit Natriumnitrit diazotiert. Der so erhaltene Diazobernsteinsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Curtius und Koch⁴⁾ auf Diazosuccinaminsäure-äthylester verarbeitet:

Der rohe Diazoester wurde in einer dickwandigen, verschlossenen Flasche mit dem 2-fachen Volumen konzentriertem, wässrigem Ammoniak bei 0° unter öfterem Umschütteln 8—14 Tage bis zum völligen Verschwinden des Öls stehen gelassen. Der ausgeschiedene Diazosuccinaminsäureester ward abgesaugt, mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man krystallisiert das Rohprodukt am besten aus siedendem, absolutem Alkohol um (3 Volumina auf 1 Gewichtsteil Substanz); das beigemengte Fumarsäureamid bleibt hierbei ungelöst zurück, aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen im Kältegemisch reiner Diazosuccinaminsäureester vom Schmp. 112° fast vollständig aus.

150 g Asparagin (1000 M. M.⁵⁾) gaben 34 g reinen Diazosuccinaminsäureäthylester, entsprechend 20 % der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2929 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 34, 453 [1901].

³⁾ Diese Berichte 37, 1265 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 18, 1298 [1885]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 475 [1888].

⁵⁾ M. M. Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol. Vergl. Ernst Mohr, Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen bei chemischen präparativen Arbeiten. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1909.

Ein Versuch, Diazosuccinaminsäureester mit flüssigem, wasserfreiem Ammoniak darzustellen, führte zu einer gewaltigen Explosion von geradezu verheerender Wirkung:

Etwa 30 g Diazobernsteinsäureester wurden in einer Volhardschen Bombe unter Kühlung mit fester Kohlensäure und Äther mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniaks überschichtet und die Röhre zugeschmolzen. Schon beim Erwärmen auf Zimmertemperatur traten an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten einige Gasbläschen auf; nach dem Vermischen des Rohrinhalts wurde die Gasentwicklung stärker und steigerte sich plötzlich derart, daß mein Assistent und ich es für geraten hielten, uns zurückzuziehen. Wenige Minuten später erfolgte eine Explosion von beispielloser Heftigkeit: Die Bombe war völlig zersplittert; die Sprengstücke zerschlugen zunächst mehrere in der Nähe befindliche Flaschen, andere Glassplitter hatten sich in das Holz eines ungefähr 3 m entfernt stehenden Schrankes tief eingebohrt, wieder andere waren durch die offen stehende Zimmertür bis in eine Entfernung von ca. 8 m in den anstoßenden Saal zerstreut worden, ein Sprengstück endlich hatte ein von der Bombe 1 m entferntes, senkrecht stehendes, 1 cm weites Glasrohr in horizontaler Richtung glatt durchschossen. — Es ist somit vor der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureester dringend zu warnen.

Obiger Versuch bildet einen weiteren Beweis für die geringere Beständigkeit des Diazobernsteinsäureesters gegenüber der von Diazoessigester, welcher letzterer mit flüssigem Ammoniak ohne Zersetzung das sogenannte Pseudodiazoacetamid liefert¹⁾.

Diazosuccinaminsäure-äthylester und Natronlauge.

1.71 g pulverisierter Diazoester (10 M. M.) wurden mit 40 ccm 1.0-n. Natronlauge (40 M. M.) versetzt und bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Der Ester löste sich im Laufe von 24 Stunden unter anhaltender Stickstoff-Entwicklung allmählich auf zu einer hellgelben Flüssigkeit, die starken Geruch nach Ammoniak zeigte. Auf Zusatz von 40 ccm 1.0-n. Salzsäure (40 M. M.) wurde die gelbe Lösung unter geringer Gasentwicklung völlig entfärbt. Eine Probe der Flüssigkeit wurde mit etwas Natriumnitrit und einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt; dabei trat deutliche Gelbfärbung auf. Die Hauptmenge wurde sodann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand enthielt neben Kochsalz Fumarsäure; diese wurde durch die Überführung in den bei 102° schmelzenden Dimethylester nachgewiesen.

Das braune ammoniakalische Filtrat bei der früher beschriebenen Darstellung des Diazosuccinaminsäureesters lieferte beim Eindampfen

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 3425 [1906].

im Vakuum eine dunkle, klebrige Masse; auch diese gab in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure und Ammoniak starke Gelbfärbung.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-äthylesterimid (Formel IV, S. 1101).

I. Darstellung aus Diazosuccinaminsäure-äthylester und Pyridin.

Erhitzt man Diazosuccinaminsäure-äthylester (1 Mol.) mit Pyridin (2 Mol.) auf dem Wasserbad, so scheidet sich auch nach mehrstündigem Erwärmen aus der entstandenen gelben Flüssigkeit beim Erkalten die unveränderte Substanz in gelben Blättern wieder ab; steigert man aber die Temperatur bis zum Siedepunkt des Pyridins, so erfolgt Reaktion.

8.55 g fein zerriebener Diazosuccinaminsäure-äthylester (50 M. M.) wurden mit 7.9 g trockenem Pyridin (100 M. M.) versetzt und am Rückflußkühler im Ölbad langsam auf 125° erhitzt; das obere Ende des Kühlers stand durch ein Gasentbindungsrohr mit einem mit Wasser gefüllten Maßzylinder von 1 l Inhalt in Verbindung. Der Diazoester ging zunächst mit gelber Farbe in Lösung; dann begann lebhaftere Stickstoff-Entwicklung, die nach einstündigem Erhitzen (Ölbadtemperatur: 125°) so gut wie beendet war.

Erhalten wurden 678 ccm N (23°, 753 mm), entsprechend 598 ccm N (0°, 760 mm).

Ber. für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff aus 2 Mol. Diazoester:
560 ccm N. Gef. 598 ccm N.

Der Rückstand bildete einen dunkelbraunen Syrup. Eine Probe entwickelte beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Stickstoff; unveränderter Diazoester war also nicht mehr vorhanden. Zur Entfernung des Pyridins wurde die Masse mit viel Äther ausgekocht, die ätherische Lösung abgossen und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Nach kurzem Stehen im Vakuum zur Verjagung des noch anhaftenden Äthers wurde der Rückstand in siedendem, absolutem Alkohol gelöst; beim Erkalten schieden sich bräunlich gefärbte Blättchen ab, die zur Reinigung nochmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Durch Eindampfen des dunklen alkoholischen Filtrats, Auskochen des Rückstandes mit Äther und erneute Krystallisation aus Alkohol konnte eine weitere Menge Substanz erhalten werden. Die reine Verbindung bildet weiße, vielfach mit einander verwachsene, silberglänzende Blättchen, die bei 209° unter lebhafter Zersetzung schmelzen; bei raschem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt höher bis zu 215°. Die Ausbeute betrug 2.1 g, entsprechend 31 %.

Zur Analyse wurde die mit Tierkohle gereinigte Substanz nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2816 g Sbst.: 0.4627 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.2026 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 28.7 ccm N (21°, 747 mm). — 0.1885 g Sbst.: 34.8 ccm N (18°, 747 mm). — 0.2019 g Sbst.: 37.8 ccm N (19°, 744 mm).

C₁₀H₁₂O₅N₄ (268.1).

Ber. C 44.75, H 4.51, N 20.90.

Gef. » 44.81, 44.91, » 4.67, 4.58, » 20.97, 20.86, 20.96.

Die Molekulargröße M. wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in wäßriger Lösung bestimmt.

Substanz	Wasser	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
0.1564 g	23.41 g	2.805°	2.706°	0.045°

M. Ber. 268.1. Gef. 274.7.

Ein weiterer Versuch mit mehr Substanz (0.2932 g) führte zu keinem Ergebnis, da dieselbe beim Abkühlen der Lösung schon vor dem Gefrieren teilweise wieder ausfiel.

Die Verbindung ist in Wasser mäßig löslich mit neutraler Reaktion, in Äther schwer löslich; aus der heißen, alkoholischen Lösung (auf 1 Gewichtsteil Substanz 20 Volumteile 96-prozentiger Alkohol) scheiden sich beim Erkalten $\frac{2}{3}$ der angewandten Menge wieder ab. Beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Silbernitrat, so bleibt dieselbe zunächst klar; erst bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen salpetrige Säure. Fügt man zur wäßrigen Lösung Natriumnitrit und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so bildet sich sofort eine citronengelbe, krystallinische Fällung; diese löst sich in Natronlauge auf zu einer gelbroten Flüssigkeit. In sehr verdünnter Lösung erhält man an Stelle eines Niederschlags nur schwache Gelbfärbung, die aber auf Zusatz von Alkali deutlich hervortritt. Da nach dem Vorigen die Einwirkungsprodukte von Natronlauge, sowie von Ammoniak auf Diazosuccinaminsäureester die gleiche Reaktion liefern, so entstehen sehr wahrscheinlich auch dort Spuren obigen Aminsäure-ester-imids.

Mit Diazotoluolsulfat gibt die Lösung der Substanz in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge einen gelben, flockigen Niederschlag; dieser löst sich in überschüssigem Alkali zu einer braunroten Flüssigkeit und wird hieraus beim Ansäuern mit Essigsäure wieder abgeschieden.

Verseifung mit Natronlauge.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-äthylester-imid spaltet beim Kochen mit verdünnter Natronlauge annähernd 1 Molekül, mit stärkerer 2 Moleküle Ammoniak ab; letzteres wurde in überschüssiger 0.1-n. Schwefelsäure aufgefangen und durch Zurüchtkitrieren mit 0.1-n. Natronlauge mit Rosolsäure als Indicator quantitativ bestimmt.

0.5089 g Sbst. wurden mit 20 ccm 1.0-n. NaOH 30 Minuten gekocht; verbraucht wurden 21.64 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. für 1 Mol. Ammoniak: 0.0323 g NH_3 . Gef. 0.0368 g NH_3 .

0.4000 g Sbst. wurden mit 20 ccm 5.8-n. NaOH 50 Minuten gekocht; verbraucht wurden 29.30 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. für 2 Mol. Ammoniak: 0.0507 g NH_3 . Gef. 0.0498 g NH_3 .

II. Darstellung durch Erhitzen von Diazosuccin-amin-säure-äthylester allein.

0.85 g Diazosuccinaminsäureäthylester (5 M. M.) wurden in einem Schwefelsäurebad vorsichtig — bei raschem Erhitzen erfolgt Verpuffung — ungefähr 3 Stunden auf 114—116° erhitzt. Der Ester schmolz zunächst zu einer gelben Flüssigkeit, die sich unter anhaltender Gasentwicklung in eine dunkelbraune, klebrige Masse verwandelte. Aus der Lösung des Rückstandes in heißem Alkohol fielen nach 12-stündigem Stehen hellbraune, glänzende Blättchen aus. Ausbeute: 0.06 g entsprechend 9 % der Theorie.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol wurde ein weißes Produkt gewonnen, das bei 209° unter lebhafter Zersetzung schmolz und auch alle übrigen Eigenschaften der nach I. dargestellten Verbindung besaß. So gab die wäßrige Lösung der Substanz mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure gleichfalls den charakteristischen, gelben Niederschlag der im Folgenden näher beschriebenen Isonitrosoverbindung.

Isonitroso-pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-äthylester-imid (Formel V, S. 1101).

1.07 g des vorher beschriebenen Amid-ester-imids (4 M. M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst, eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0.6 g Natriumnitrit (ca. 9 M. M.) zugefügt und unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei schieden sich hellgelbe, glänzende Blättchen aus; diese wurden nach halbstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ihre Menge betrug 1 g, entsprechend einer Ausbeute von 84 %.

Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.2078 g Sbst.: 0.3092 g CO_2 , 0.0682 g H_2O . — 0.1478 g Sbst.: 30.8 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1585 g Sbst.: 32.5 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}O_6N_5$ (297.1). Ber. C 40.39, H 3.73, N 23.57.
Gef. » 40.58, » 3.67, » 23.64, 23.69.

Die Verbindung schmilzt bei 198° unter lebhafter Zersetzung und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter beim Erwärmen; die wäßrige Lösung ist gelb gefärbt. In Alkalien (Natronlauge oder Ammoniak) ist die Substanz leicht löslich zu einer gelbroten Flüssigkeit und scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder aus. Die Liebermannsche Reaktion zeigt die Verbindung nicht.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-methylester
(Formel S. 1099).

I. Aus Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-
äthylester-imid.

1.61 g Amid-äthylester-imid (6 M. M.) wurden mit 20 ccm 6.0-n. Natronlauge (120 M. M.) 12 Stunden am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung gekocht. Die alkalische Lösung wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisiert; auf Zusatz einer Lösung von 4.5 g Bleinitrat (12 M. M. = 3.96 g) in 18 ccm Wasser schied sich pyrazolin-tricarbon-essigsäures Blei als dichter, weißer Niederschlag aus. Letzterer wurde abgesaugt, mit Wasser angerieben, von neuem abgesaugt und endlich gut mit Wasser gewaschen. Das noch feuchte Bleisalz wurde in 100 ccm Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde im Vakuum zuerst bei 40°, dann im Exsiccator völlig eingedampft; dabei blieb Pyrazolintricarbonessigsäure als farblose, hygroskopische Masse zurück. Letztere wurde in der 5-fachen Menge Methylalkohol gelöst und allmählich mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan versetzt, die nach v. Pechmann¹⁾ aus Nitrosomethylurethan mittels alkoholischem Kali dargestellt war; unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung schied sich ein weißer Niederschlag in geringer Menge ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Methylalkohols wurde der Rückstand in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, das halbe Volumen mit Bromwasserstoff in der Kälte gesättigter Eisessig zugefügt und nach 12-stündigem Stehen im Vakuum bei 50° eingedampft. Die teilweise krystallinisch erstarrte Masse lieferte beim Umkrystallisieren aus kochendem Methylalkohol zu Büscheln vereinigte, weiße Nadeln, die bei 154° schmolzen.

Die Substanz entfärbte, in Sodalösung suspendiert, Kaliumpermanganat sofort und besaß auch alle übrigen Eigenschaften des nach

¹⁾ Diese Berichte 27, 1888 [1894].

II. dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure methylesters vom gleichen Schmelzpunkt.

II. Aus Diazoessigsäure-methylester und Aconitsäure-trimethylester¹⁾).

Aconitsäure wurde nach dem von Fittig²⁾ modifizierten Verfahren von Hentschel³⁾ aus Citronensäure dargestellt, durch Kochen mit der 5-fachen Menge 10-prozentiger methylalkoholischer Schwefelsäure in den Methylester übergeführt und dieser durch Destillation im Vakuum (Sdp. 158° bei 15 mm) gereinigt.

Nach Buchner und Witter⁴⁾ erstarrt die Mischung äquimolekularer Mengen Aconitsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester nach dem Erhitzen baldigst zu dem niedrig schmelzenden Ester vom Schmp. 104°; die von mir hierbei erhaltene schellackähnliche Masse zeigte auch nach wochenlangem Stehen keinerlei Neigung fest zu werden und wurde darum zur Überführung in den höher schmelzenden, stereoisomeren Ester in der 8-fachen Menge Eisessig gelöst, die 4-fache Menge Eisessig-Bromwasserstoff zugefügt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum bei 50° hinterblieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 154° schmolz; Buchner und Witter geben den Schmp. zu 153° an. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 40%. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen einen dicken, hellbraunen Sirup, der nach mehrwöchentlichem Stehen langsam erstarrte und beim Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol weiße Nadeln des Esters vom Schmp. 103—104° lieferte.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Kondensationsprodukt mit der zuletzt erhaltenen Substanz vom Schmp. 103—104° geimpft, wobei dasselbe rasch zu einer weißen krystallinischen Masse des niedrig schmelzenden Esters erstarrte.

III. Aus Diazobernsteinsäure-dimethylester und Fumarsäure-dimethylester.

Darstellung von Diazobernsteinsäure-dimethylester⁵⁾).

133 g Asparaginsäure (1000 M. M.) wurden in 665 ccm über Kalk destilliertem Methylalkohol suspendiert und, ohne zu kühlen, trockenes Salzsäuregas unter öfterem Umschütteln bis zur Lösung eingeleitet. Nach ein-

¹⁾ Buchner und Witter, diese Berichte 27, 873 [1894].

²⁾ Ann. d. Chem. 314, 15 [1901].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 205 [1887].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 873 [1894].

⁵⁾ Curtius und Koch, diese Berichte 18, 1294 [1885].

stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die alkoholische Flüssigkeit im Vakuum zuerst bei 30°, dann im Exsiccator völlig eingedampft; der weiße kristallinische Rückstand wurde zerrieben und zur Entfernung der noch anhaftenden Salzsäure längere Zeit im Vakuum über Natronkalk stehen gelassen.

Der so erhaltene salzsaure Asparaginsäure-dimethylester wurde in 100 ccm Wasser gelöst, vorsichtig mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 100 g Natriumnitrit diazotiert und der gebildete Diazoester mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit Sodalösung durchgeschüttelt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert; dabei blieb Diazobernsteinsäure-dimethylester als dunkelgelbes Öl zurück. Ausbeute: 70 g entsprechend 41% der Theorie.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure¹⁾.

0.2358 g Sbst.: 23.6 ccm N (23°, 739 mm). — 0.2573 g Sbst.: 25.0 ccm N (23°, 739 mm).

$C_8H_8O_4N_2$ (172.1). Ber. N 16,3. Gef. N 10,9, 10,6.

Die gefundene Menge Stickstoff (im Mittel 10,7%) entspricht einem Gehalt von 66% reinen Diazoesters; somit entsprechen 261 g Rohprodukt 172 g (1000 M. M.) der reinen Verbindung.

Kondensation mit Fumarsäure-dimethylester.

13 g des obigen Diazobernsteinsäure-dimethylesters (50 M. M.) wurden mit 7 g pulverisiertem Fumarsäure-dimethylester auf 60° erwärmt. Die zuerst entstandene gelbe Lösung wurde bald dickflüssig und erstarrte nach 2-stündigem Erhitzen völlig zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde mit wenig Methylalkohol angerieben, abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Rohprodukt (10.8 g) schmolz scharf bei 153° und gab beim Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol (145 ccm) schneeweiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln (9.2 g) vom Schmp. 154°, die völlig identisch waren mit der nach II. aus Diazoessigestern und Aconitsäureestern gewonnenen Substanz.

0.2063 g Sbst.: 16.65 ccm N (19°, 749 mm). — 0.1674 g Sbst.: 12.8 ccm N (14°, 763 mm).

$C_{12}H_{16}O_8N_2$ (316.1). Ber. N 8.86. Gef. N 9.10, 8.99.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft; das zurückbleibende dicke Öl erstarrte zum Teil nach längerem Stehen. Durch Anreiben mit Methylalkohol und Absaugen wurden so noch 0.3 g ge-

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 418 [1888].

wonnen, die gleichfalls bei 153° schmolzen. Gesamtausbeute somit: 11.1 g, entsprechend 70% der Theorie.

Die Mutterlauge wurde von neuem eingedampft; nach mehrmonatlichem Stehen wurde der klebrige Rückstand fest. Durch Behandlung mit wenig kaltem Methylalkohol wurden ungefähr 2 g eines in warmem Methylalkohol sehr leicht löslichen Esters erhalten vom Schmp. 103°. Da Fumarsäuremethylester bei der gleichen Temperatur schmilzt, so wurde die erhaltene Substanz zur Identifizierung mittels Eisessig-Bromwasserstoff in den isomeren Ester vom Schmp. 154° übergeführt.

IV. Aus Diazobernsteinsäure-dimethylester allein (*unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylester)¹⁾.

52 g des obigen Diazobernsteinsäure-dimethylesters (entsprechend 200 M. M. reinem Ester) wurden in einem mit Rückflußkühler und Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen 96 Stunden ununterbrochen auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 17-stündigem Erhitzen hatten sich ungefähr 2 l Stickstoff entwickelt; die zuerst dicke Flüssigkeit war teilweise krystallinisch erstarrt.

Insgesamt wurden erhalten 2700 ccm N (17°, 743 mm), entsprechend 2438 ccm N (0°, 760 mm).

Ber. für den Austritt von 1 Mol. } 2240 ccm N. Gef. 2438 ccm N.
Stickstoff aus 2 Mol. Diazoester: }

Der Rückstand wurde mit Methylalkohol angerieben, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 12.3 g, entsprechend 39%. Das Rohprodukt schmolz bei 154° und wurde in heißem Methylalkohol (14 Volumteile auf 1 Gewichtsteil Substanz) gelöst; beim Erkalten schieden sich 11.1 g in weißen Nadeln wieder aus, die gleichfalls bei 154° schmolzen, während der sogenannte *unsymm.* Azinbernsteinsäuremethylester nach den früheren Angaben²⁾ einen Schmp. 149—150° zeigt. Zur Analyse ward die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1730 g Sbst.: 0.2901 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1569 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₂H₁₆O₈N₂ (316.2). Ber. C 45.55, H 5.10, N 8.86.

Gef. > 45.73, > 5.14, > 9.11, 8.94.

Das methylalkoholische Filtrat bildete nach dem Eindampfen einen dunkelbraunen, dicken, klebrigen Sirup, der nach mehreren Monaten zum Teil fest wurde. Die ausgeschiedene Substanz (2 g) zeigte indessen auch nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen ganz unscharfen Schmelzpunkt; sie begann schon bei 100° zu erweichen,

¹⁾ Curtius und Koch, diese Berichte 18, 1299 [1885].

²⁾ Ebenda 1301.

schmolz indessen erst bei 131° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Mutterlauge lieferte nach erneutem Einengen und Stehenlassen eine zweite Krystallisation (0.3 g) vom scharfen Schmp. 103°. Beide Krystallisationen gingen mit Eisessig-Bromwasserstoff in den bei 154° schmelzenden Ester über; die Fraktion vom Schmp. 100—131° bestand somit jedenfalls aus einem Gemenge der beiden stereoisomeren Ester vom Schmp. 104° und 154°.

Der bei 154° schmelzende Ester wurde in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge gelöst und Natriumnitritlösung hinzugefügt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die unveränderte Substanz wieder aus. — Der Ester reagiert also nicht mit salpetriger Säure zum Unterschied von dem früher beschriebenen, aus Diazosuccinaminsäureester erhaltenen Amid-esterimid.

Zur weiteren Identifizierung des sogenannten *unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylesters mit Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäuremethylester wurde derselbe durch Erhitzen unter Stickstoff-Abspaltung nach den Angaben von Buchner und Witter¹⁾ in Trimethylen-*cis*-3-*trans*-1.2-tricarbonsäure-*cis*-1-essigsäuremethylester übergeführt.

9.5 g Ester vom Schmp. 154° (30 M. M.) gaben 5.5 g des Trimethylen-derivates vom Sdp. 188° bei 9 mm; das erhaltene farblose Öl war trotz zweimaliger Destillation noch nicht stickstofffrei. Nach zweitägigem Stehen war das Destillat erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus viel Ligroin wurden farblose Prismen der reinen, stickstofffreien Verbindung erhalten. Schmp. 65°; Buchner und Witter fanden 67°. Zur Analyse war die Substanz im Vakuum über Paraffin getrocknet:

0.2618 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.1321 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₈ (288.1). Ber. C 49.98, H 5.59.

Gef. » 49.90, » 5.64.

Dieser Ester wurde auf gleichem Wege, allerdings nur in flüssigem Zustand, bereits von Curtius und Jay²⁾ erhalten, aber nicht weiter untersucht und als Maleinsäuremethylester angesprochen.

Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, meinem früheren Privatassistenten Hrn. Dr. Fritz Köhler, der mich bei dieser Untersuchung mit großem Eifer und Geschick unterstützt hat, auch an dieser Stelle bestens zu danken.

¹⁾ Diese Berichte 27, 875 [1894].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 53 [1889].

SONDERABDRUCK.

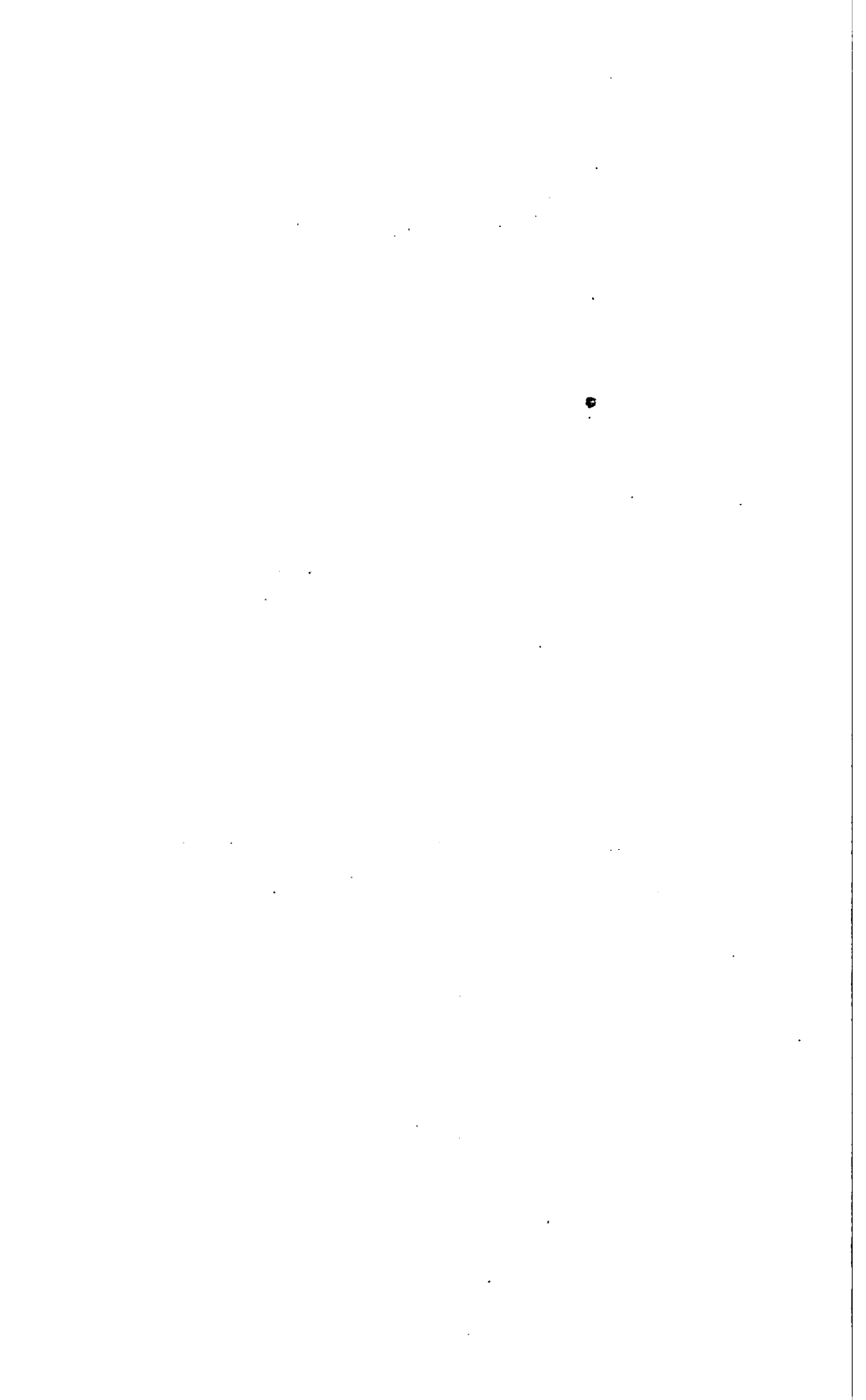
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 6.

25.

178. August Darapsky: Über den sogenannten symmetrischen Azinbernsteinsäureester.

BERLIN 1910.

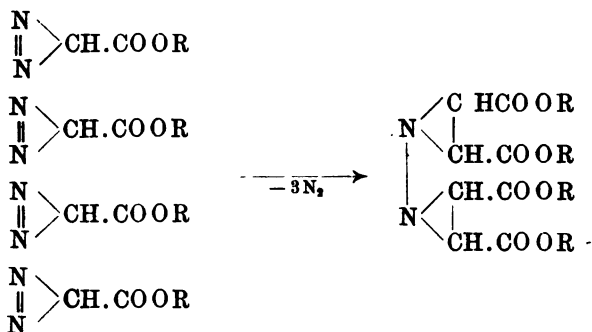


173. August Darapsky: Über den sogenannten symmetrischen Azinbernsteinsäureester.

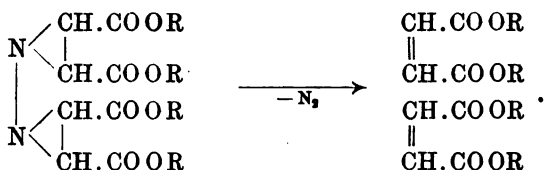
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. April 1910.)

Symmetrischer Azinbernsteinsäureester entsteht, wie Curtius¹⁾ vor geraumer Zeit fand, beim Erhitzen von Diazoessigester auf 120—130° durch Vereinigung von vier Mol. Ester unter Austritt von drei Mol. Stickstoff



und liefert nach Curtius und Jay²⁾ bei 150° durch weitere Stickstoffabspaltung Fumarsäureester:



Im Gegensatz zu dem gut krystallisierenden unsymmetrischen Azinbernsteinsäuremethylester³⁾ konnte sowohl der Methyl- wie der Äthylester der *symm.* Azinbernsteinsäure nur als Öl erhalten werden.

Ein weiteres, stickstoffhaltiges Umwandlungsprodukt des Diazoessigesters wird gleichfalls von Curtius⁴⁾ zuerst erwähnt gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung von Benzamid, Ammoniak, Cyan und Paraldehyd auf Diazoessigsäure-äthylester; er beobachtete dabei

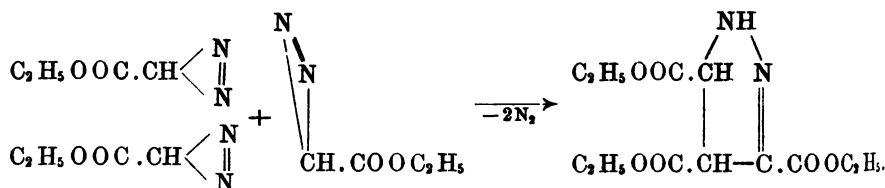
¹⁾ Diese Berichte 18, 1302 [1885].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 55 [1889].

³⁾ Vergleiche die voranstehende Abhandlung.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 956 [1883]; Curtius, Diazoverbindungen der Fettreihe. Habilitationsschrift. (München, Druck von F. Straub, 1886), S. 86 und 99.

das Auftreten eines aus Alkohol in Nadeln krystallisierenden Körpers vom Schmp. 95—98° und sprach gleichzeitig die Vermutung aus, daß dessen Entstehung »wahrscheinlich nur auf der freiwilligen Zersetzung des Diazoesters beruhe, ohne Eingriff der mit ihm in Kontakt gebrachten Substanzen«. Der gleichen Verbindung ist dann Buchner¹⁾ mit seinen Schülern wiederholt begegnet, sowohl bei der Darstellung bezw. Fraktionierung von Diazoessigsäureäthylester, als auch bei der Einwirkung des Diazoesters auf Benzol, aber die erhaltenen Mengen waren so gering, daß eine weitere Untersuchung unterbleiben mußte. Später haben Buchner und von der Heide²⁾ dieselbe Substanz in besserer Ausbeute durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit *gem.*-Dimethylacrylsäureester oder auch von Diazoessigester allein auf dem Wasserbad dargestellt und durch die Analyse und die Überführung in Pyrazol als Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester erkannt. Letzterer entsteht durch Zusammentreten von drei Mol. Diazoessigsäureäthylester unter Abspaltung von zwei Mol. Stickstoff:



Bei dieser Gelegenheit warfen Buchner und von der Heide die Frage auf, ob der nur als Öl beschriebene *symm.* Azinester vielleicht nichts anderes sei als unreiner Pyrazolintricarbonester, glaubten dieselbe aber verneinen zu müssen, da *symm.* Azinbernsteinsäuremethylester beim Erhitzen nach Curtius und Jay³⁾ in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester (Schmp. 102°) zerfällt, während der entsprechende Pyrazolintricarbonester⁴⁾ hierbei neben Stickstoff Trimethylen-tricarbonsäuremethylester (Schmp. 59°)⁵⁾ liefert. Außerdem hatte Buchner⁶⁾ selbst zusammen mit Kurtz bei der Einwirkung von Diazoessigestern auf Benzol die Bildung kleiner Mengen von Fumarsäureester beobachtet. Danach wäre also Diazoessigestern im Stande, je nach der Temperatur in zweifacher Art unter teilweiser Stickstoff-Abspaltung sich zu kondensieren.

Der Nachweis, daß sowohl der *unsymm.* Azinbernsteinsäureester, als auch der durch Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester

¹⁾ Diese Berichte **34**, 345 [1901]. ²⁾ Ebenda.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 55 [1889].

⁴⁾ Buchner und Witter, Ann. d. Chem. **273**, 239 [1893].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **284**, 221 [1895]. ⁶⁾ Diese Berichte **34**, 347 [1901].

erhaltene Körper Pyrazolinderivate darstellen ¹⁾, brachte mich auf den Gedanken, ob nicht am Ende doch der sogenannte *symm.* Azinester, wie schon Buchner und von der Heide in Erwägung zogen, nur stark verunreinigter Pyrazolintricarbonester sei, und veranlaßte mich, durch eine erneute experimentelle Prüfung die Frage zu beantworten.

Dabei ergab sich zunächst, daß Diazoessigester bei 120—130°, entsprechend den früheren Angaben ²⁾, beinahe genau $\frac{3}{4}$ seines Stickstoffs verliert, wie es die Bildung des Azinesters verlangt; der so erhaltene *symm.* Azinbernsteinsäure-methylester stellte einen braunroten dicken Sirup dar, der weder durch Abkühlung, noch durch längeres Stehen zum Krystallisieren gebracht werden konnte, und lieferte beim Kochen mit Barytwasser das charakteristische, schwer lösliche *symm.* azinbernsteinsäure Barium ³⁾. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich zwar annähernd die berechnete Menge Stickstoff, aber ungefähr $2\frac{1}{2}\%$ Barium weniger, als von Curtius der Formel $C_8H_4O_8N_2Ba$, entsprechend gefunden wurde.

Nach Curtius und Jay ⁴⁾ zerfällt *symm.* Azinbernsteinsäuremethylester bei 150° in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester; meine Versuche führten zu einem anderen Ergebnis. Der Azinester gibt bei dieser Temperatur allerdings einen Teil seines Stickstoffs ab, auch erhielt ich bei nachheriger Destillation im Vakuum Fumarsäureester, aber in so geringer Menge (160 g Diazoester gaben nur ungefähr 0.2 g), daß seine Entstehung nicht einem Zerfall des Azinesters, sondern einer Nebenreaktion zuzuschreiben sein dürfte.

Außer dem festen Fumarsäuremethylester lieferte die Destillation unter vermindertem Druck eine Reihe flüssiger, stickstoffhaltiger Fraktionen von höherem Siedepunkt, sowie endlich eine große Menge eines pechartigen, schwarzen Rückstandes. Alle Versuche, durch wiederholte Fraktionierung der verschiedenen Destillate eine scharfe Trennung der darin enthaltenen Verbindungen zu erzielen, verliefen resultatlos; dagegen gelang es, einen bei 145—153° unter 10 mm Druck siedenden, noch stickstoffhaltigen Anteil herauszuarbeiten, der nach dem Impfen mit auf anderem Wege dargestellten *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-methylester teilweise erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde reiner, stickstofffreier Trimethylenester erhalten vom Schmp. 56—57° ⁵⁾ und den übrigen, von Buchner und Witter ⁶⁾ angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ Vergleiche die voranstehende Abhandlung.

²⁾ Curtius, diese Berichte 18, 1303 [1885].

³⁾ Ebenda.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 56 [1889].

⁵⁾ Braren und Buchner, diese Berichte 34, 996 [1901].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 284, 221 [1895].

Diese Verbindung kann aber wohl nur aus Pyrazolintricarbonester durch Stickstoff-Abspaltung entstanden sein; es ist somit in hohem Grade wahrscheinlich, daß der sogenannte *symm.* Azinbernsteinsäureester in der Tat Pyrazolin-tricarbonsäureester enthält.

Bei der näheren Untersuchung des *symm.* Azinbernsteinsäureäthylesters gelang es, die Anwesenheit des Pyrazolinderivates auch unmittelbar nachzuweisen. Der durch längeres Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester auf 120—130° gewonnene, dunkelbraune Sirup erstarrte nämlich nach dem Impfen und mehrwöchentlichem Stehen bei Winterkälte teilweise zu Krystallen; die so in einer Ausbeute von 9 % der Theorie erhaltene, farblose Verbindung wurde durch den Schmelzpunkt, die Analyse und direkten Vergleich mit Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester identifiziert.

Die Destillation des *symm.* Azinbernsteinsäureäthylesters im Vakuum nach vorherigem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 160—180° nahm einen ganz ähnlichen Verlauf, wie die des Methylresters; auch hier wurde eine größere Zahl verschiedener, flüssiger Fraktionen erhalten, ohne daß es gelang, durch längere Fraktionierung reine Verbindungen daraus abzutrennen.

In der niedrigst siedenden Fraktion vom Sdp. 53—57° bei 10 mm wurde durch die Bildung von Glykolsäureamid mittels Ammoniak die Anwesenheit von Glykolsäureester festgestellt; letzterer war vermutlich schon in dem zur Darstellung des Azinesters benutzten Diazoessigester enthalten, obwohl derselbe vorher zur Reinigung mit Wasserdampf über Baryhydrat destilliert worden war¹⁾.

Zum Nachweis des entstandenen *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäureäthylesters wurde diese seither noch nicht beschriebene Verbindung zunächst synthetisch gewonnen durch Erhitzen des entsprechenden Pyrazolintricarbonsäureesters; die bei der gleichen Temperatur, wie das synthetische Produkt, siedende Fraktion enthielt indessen noch geringe Mengen Stickstoff und ergab darum bei der Analyse einen entsprechenden Mindergehalt an Kohlenstoff. Die aus dem Azinester erhaltene Verbindung wurde zur weiteren Identifizierung verseift; die so entstehende *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure²⁾ konnte indessen wegen ihrer ungünstigen Eigenschaften auch nicht ganz rein erhalten werden.

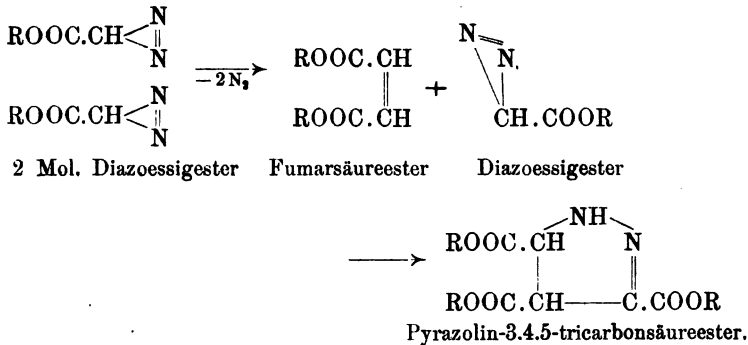
Die höchst siedende Fraktion vom Sdp. 200—220° bei 10 mm lieferte mit wäßrigem Ammoniak ein in Wasser schwer lösliches, gut krystallisierendes, hoch schmelzendes Amid; leider war die erhaltene Menge zu einer eingehenden Untersuchung nicht ausreichend.

¹⁾ Vergl. Curtius und Müller, diese Berichte 37, 1263 [1904].

²⁾ Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 220 [1895].

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß der sogenannte *symm.* Azinbernsteinsäureester keine einheitliche Verbindung darstellt und mindestens 9 %, aber wahrscheinlich noch bedeutend mehr Pyrazolintricarbonsäureester enthält; da pyrazolintricarbonsäures Barium¹⁾ in Wasser sehr schwer löslich ist, so gilt das Gleiche auch von dem nach Curtius²⁾ durch Verseifung des Azinesters mit Barytwasser gewonnene, schwer lösliche Bariumsalz. Der sogenannte Azinester enthält weiter neben Spuren von Fumarsäureester auch Trimethyltricarbonsäureester, da, wie besondere Versuche mit Pyrazolintricarbonsäureester ergaben, letzterer schon bei 120—130° langsam unter Stickstoff-Entwicklung zerfällt; dementsprechend gibt Diazoessigester bei dieser Temperatur mehr als $\frac{2}{3}$ seines Stickstoffs ab. Die übrigen Bestandteile bilden vermutlich ein Gemisch hochmolekularer, anderweitiger Zersetzungsprodukte, deren Trennung wenig aussichtsreich erscheint.

Diazoessigester kondensiert sich somit sowohl bei 100°, wie bei 120—130° in gleichem Sinne zu Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureester. Der beim Erhitzen unter bestimmten Bedingungen außerdem erhaltene Fumarsäureester entsteht nicht auf dem Umweg über den Azinester, sondern bildet umgekehrt das Zwischenprodukt bei der Bildung des Pyrazolintricarbonsäureesters:



Findet der stets zuerst entstehende Fumarsäureester noch unveränderten Diazoester vor, so schließen sich beide zum Pyrazolinring zusammen; das ist aber immer der Fall bei langsamer Zersetzung. Erfolgt dagegen die Zersetzung rasch, so muß Fumarsäureester übrig bleiben.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch neuere, interessante Versuche von Loose³⁾ über die katalytische Beschleunigung der Stick-

¹⁾ Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 273, 243 [1893].

²⁾ Diese Berichte 18, 1303 [1885].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 507 [1909].

stoffabspaltung durch Metalle bestätigt. Als Loose zu kochendem Ligroin, in dem Kupferbronze suspendiert war, eine Lösung von Diazoessigsäureäthylester langsam zutropfen ließ, entstand nur Fumarsäureester; unter diesen Bedingungen erfolgt nämlich die Zersetzung momentan unter jedesmaligem lebhaftem Aufsieden. Mit anderen, weniger wirksamen Metallen dagegen, wie Platin, Quecksilber oder Aluminium, erhielt Loose auch hier, wie zu erwarten, Pyrazolintricarbonsäureester.

Experimentelles.

Zersetzung von Diazoessigsäure-methylester.

Reiner Diazoessigsäure-methylester, über Baryt mit Wasserdampf destilliert und darauf im Vakuum fraktioniert, vom Sdp. 42° bei 11 mm Druck wurde am Rückflußkühler im Ölbad längere Zeit zunächst auf 110° und dann auf 120–130° erhitzt. Man muß sich dabei besonders zu Anfang und bei Anwendung größerer Mengen Diazoester vor zu raschem Erhitzen hüten, da sonst die Zersetzung wegen der damit verbundenen spontanen Wärmeentwicklung explosionsartigen Charakter annehmen kann.

Die anfangs sehr lebhaft entwickelte Stickstoff-Entwicklung hatte nach 12-stündigem Erhitzen beträchtlich nachgelassen, war aber auch nach 18 Stunden noch nicht ganz zu Ende. Der austretende Stickstoff wurde gemessen.

Diazoester:	Dauer des Erhitzens:	Gef. N in ccm:	Gef. N in g:
10 g (100 M. M.)	18 Stunden	1840 ccm N (19°, 745 mm)	2.06 g N
40 » (400 » »)	18 »	7050 » » (12°, 744 »)	8.16 » »
40 » (400 » »)	19 »	7050 » » (11°, 739 »)	8.13 » »

Die erhaltene Menge Stickstoff entspricht in Übereinstimmung mit den früheren Angaben¹⁾ ungefähr dem Austritt von $\frac{3}{4}$ des Gesamtstickstoffs; für 10 g bzw. 40 g Diazoester berechnen sich 2.10 bzw. 8.40 g N.

Der Rückstand bildete einen dicken, rotbraunen Sirup, der sowohl bei starkem Abkühlen, als auch bei monatelangem Stehen flüssig blieb.

Bei den ersten Versuchen war der angewandte Diazoester nicht durch Destillation im Wasserdampfstrom mit überschüssigem Barythydrat gereinigt; der daraus dargestellte *synn.* Azinbernsteinsäureester zeigte einen äußerst scharfen Geruch, beim Destillieren mit Wasserdampf ging ein farbloses, stechend riechendes Öl mit den Wasserdämpfen in geringer Menge über. Das Destillat wurde durch Kochen mit Natronlauge verseift. Eine Probe gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Chlorsilber; die Hauptmenge wurde nach starkem Einengen mit Salzsäure genau neutralisiert und mit Kupfervitriollösung versetzt. Nach

¹⁾ Curtius, diese Berichte 18, 1303 [1885].

12-stündigem Stehen wurde das in grünen, krystallinischen Krusten abgechiedene Kupfersalz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von etwas frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen weißen, strahlig-krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 79—80° schmolz. Die erhaltene Substanz war in Wasser spielend löslich und zeigte alle Eigenschaften der Glykolsäure, für die in der Literatur der Schmelzpunkt zu 80° angegeben wird.

Der angewandte Diazoester war offenbar durch Chlor-essigester¹⁾ verunreinigt, welch letzterer sich dann bei der Verseifung zu Salzsäure und Glykolsäure zersetzt hatte.

Der durch Erhitzen von reinem, chlorfreiem Diazoessigsäure-methylester erhaltene Sirup war so gut wie geruchlos. Beim Destillieren mit Wasserdampf ging nichts über; nach dem Erkalten wurde der dickflüssige, an der Gefäßwand haftende Sirup von dem darüber stehenden Wasser getrennt, mit wenig warmem Methylalkohol aufgenommen und durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser verseift. Dabei schied sich das bereits von Curtius²⁾ näher beschriebene, äußerst schwer lösliche *symm.* azinbernsteinsaure Barium ab in Form eines hellbraunen Niederschlags; zugleich konnte die Entwicklung von geringen Mengen Ammoniak nachgewiesen werden. Dasselbe Bariumsalz wurde in gleicher Weise auch aus dem unten näher beschriebenen Äthylester gewonnen. Die Ausbeute betrug 7.5—10 g aus 100 M. M. Diazoester.

Bei der Reinigung des Rohprodukts nach den früheren Angaben durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und Wiederausfällen mit Baryt geht ungefähr die Hälfte der Substanz verloren; das Salz spaltet nämlich beim Kochen mit Salzsäure Kohlensäure ab, die durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen wurde. Bei der Analyse des sorgfältig gereinigten und bei 150° getrockneten Salzes erhielt Curtius Zahlen, die der Zusammensetzung des azinbernsteinsauren Bariums entsprachen. Ich fand bei der Analyse von Proben verschiedener Darstellungen sowohl aus dem Methyl- wie Äthylester zwar annähernd die berechnete Menge Stickstoff, aber bis zu 2 $\frac{1}{2}$ % Barium weniger, als die angenommene Formel verlangt; ich sehe indessen von der näheren Mitteilung der gefundenen Werte ab, da das Salz nach dem Folgenden jedenfalls pyrazolintricarbonsaures Barium, dessen Zusammensetzung sich zudem nur wenig von der des azinbernsteinsauren Salzes unterscheidet, enthalten muß und somit keine einheitliche Verbindung darstellt.

Ber. für azinbernsteinsaures Barium, C₈H₄O₈N₂Ba₂ (530.9):

C 18.08, H 0.76, N 5.28, Ba 51.77.

Ber. für pyrazolintricarbonsaures Barium, C₁₂H₁₆O₁₂N₄Ba₂ (810.4):

C 17.77, H 0.75, N 6.92, Ba 50.88.

¹⁾ Curtius und Müller, diese Berichte 37, 1263 [1904].

²⁾ Diese Berichte 18, 1303 [1885].

Zur Darstellung der freien *symm.* Azinbernsteinsäure wurde der aus 40 g Diazoessigsäure-methylester (400 M. M.) erhaltene Azinester in 50 ccm warmem Methylalkohol gelöst, in eine heiße Lösung von 9.2 g metallischem Natrium (400 M. M.) in einer Mischung von 110 ccm Methylalkohol und 7.2 ccm Wasser (400 M. M.) eingegossen, wobei sich sofort das Natriumsalz als dicker, rötlichbrauner Niederschlag abschied, und zur Beendigung der Verseifung noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt; auch hierbei entwickelten sich, wie beim Kochen des Esters mit Barytwasser, geringe Mengen Ammoniak. Das Natriumsalz wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 22 g. Das in trockenem Zustand hellgraue, stark hygroskopische Salz wurde in der 20-fachen Menge Wasser gelöst und die rotbraune Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Das noch immer stark gefärbte Filtrat wurde heiß mit Bleiacetatlösung gefällt und der hellgraue Niederschlag des schwer löslichen Bleisalzes nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Das rötlichgelbe Filtrat vom Schwefelblei wurde im Vakuum zuerst bei 40°, dann bei gewöhnlicher Temperatur völlig zur Trockne verdampft. Dabei blieb die Säure zunächst als dicker, rötlicher Sirup zurück, der nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zu einer blässigen, äußerst hygroskopischen, amorphen Masse erstarrte. Ausbeute: 9.6 g.

Das Rohprodukt wurde in wenig heißem, absolutem Alkohol gelöst; beim Eingießen der alkoholischen Lösung in 300 ccm absoluten Äther schieden sich 2.2 g als amorpher, hellgrauer, flockiger Niederschlag wieder aus. Die so erhaltene Substanz zeigte einen ganz unscharfen Schmelzpunkt: sie begann schon gegen 50°, zu sintern und sich dunkel zu färben; bei 80° blähte sie sich auf und zersetzte sich bei weiterem Erhitzen bis auf 250° ganz allmählich. In Wasser war das Produkt schon in der Kälte spielend löslich zu einer rotbraunen Flüssigkeit und blieb beim Verdunsten derselben im Vakuum als durchsichtige amorphe Haut zurück. Die wäßrige Lösung gab mit Barytwasser einen gelblichweißen Niederschlag des schwer löslichen Bariumsalzes.

Curtius und Jay¹⁾ haben zur Darstellung der freien Säure das Bariumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und erhielten durch Fällung der rohen Säure mit Alkohol-Äther eine weiße, flockige Masse, die beim Umkrystallisieren aus Wasser an der Luft zerfließliche, glänzende, weiße Nadelbüschel lieferte vom Schmp. 245° unter gänzlicher Zer-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 55 [1889].

setzung. Da das Bariumsalz pyrazolintricarbonsaures Barium enthält, so war die so gewonnene, nicht näher untersuchte Verbindung vielleicht Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure, für die Buchner und Witter¹⁾ allerdings einen niedrigeren Zersetzungspunkt, 220° unter vorherigem Sintern, angeben.

Weitere Zersetzung des sogenannten *symm.* Azinbernsteinsäure-methylesters und Destillation.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde die Menge des austretenden Stickstoffs beim Erhitzen von Diazoessigsäure-methylester indirekt durch Gewichtsabnahme ermittelt.

Der Diazoester wurde zunächst, wie bei den früheren Versuchen, 12 Stunden auf 110°, dann 24 Stunden bis auf 130° erhitzt und nach dem Erkalten zurückgewogen (Verlust I); darauf wurde behufs weiterer Zersetzung des gebildeten Azinesters während 14 Stunden die Temperatur auf 150—160° gesteigert und wieder gewogen (Verlust II):

Diazoester:	Verlust I:	Ber. für $\frac{3}{4}N_2$:	Verlust II:	Gesamtverlust:	Ber. für N_2 :
40 g (400 M.M.)	9.65 g	8.4 g	0.85 g	10.50 g	11.2 g
>	>	8.90 g	>	1.60 g	>
>	>	9.23 g	>	0.90 g	10.13 g

Die beim Erhitzen auf 110—130° gefundene Menge Stickstoff ist scheinbar etwas größer, als bei direkter Messung nach den früheren Versuchen; dies erklärt sich dadurch, daß auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen die Gasentwicklung leicht so stürmisch wird, daß geringe Mengen Diazoester durch den Kühler hindurch mechanisch mitgerissen werden und so einen weiteren Gewichtsverlust hervorrufen. Aus den Versuchen folgt, daß auch beim Erhitzen auf 150—160° nicht aller Stickstoff aus dem Molekül austritt.

Der nach Obigem aus 160 g Diazoester (1600 M. M.) durch Erhitzen in vier Portionen zu 40 g erhaltene Rückstand wurde nunmehr im Vakuum destilliert. Zu diesem Zweck wurde der dicke Sirup durch Erwärmen auf dem Wasserbad leichter flüssig gemacht, in einen geräumigen Fraktionierkolben übergeführt, der Rest in natriumtrocknem Benzol gelöst und diese Lösung gleichfalls hinzugefügt. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum aus dem Wasserbad wurde der Rückstand unter Erhitzen im Luftbad bei 11 mm Druck fraktioniert; ungefähr $\frac{3}{4}$ der angewandten Substanz blieben dabei als schwarzes Pech im Destillationskolben zurück.

Das ölige Destillat (Gesamtmenge 43 g) wurde von neuem fraktioniert. Aus den beiden ersten Fraktionen vom Sdp. 100—143° bei 11 mm (4.49 g) schied sich beim Stehen eine feste Substanz in farblosen, langen, dünnen Prismen ab. Diese wurde durch Absaugen

von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig Methylalkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet; ihre Menge betrug nur 0.2 g. Die Verbindung schmolz unzersetzt bei 103° und erwies sich bei der näheren Untersuchung als Fumarsäure-methylester; durch Stehenlassen mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak wurde daraus Fumarsäureamid erhalten. Letzteres krystallisierte aus kochendem Wasser in farblosen Prismen, die sich bei 265—270° zersetzten, ohne eigentlich zu schmelzen. Sowohl der Ester, wie das Amid entfärbten in sodaalkalischer Lösung Kaliumpermanganat sofort. Die höher, bis 210° siedenden Fraktionen bildeten gelbliche, dickflüssige Öle von unangenehmem Geruch, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrten. Im Destillationskolben blieb wiederum eine reichliche Menge eines dunklen Harzes (15 g) zurück.

Durch weitere, dreimalige, fraktionierte Destillation gelang es, 6.5 g eines bei 145—153° unter 10 mm Druck siedenden Öls herauszuarbeiten. Dieses war zunächst noch durch eine stickstoffhaltige Substanz verunreinigt, die sich durch Destillation nicht entfernen ließ, erstarrte aber teilweise beim Impfen mit festem *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-trimethylester, der nach den Angaben von Buchner und Witter¹⁾ aus Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäuremethylester dargestellt war, und dessen Siedepunkt bei 147° unter 10 mm Druck gefunden wurde. Durch Absaugen und Auswaschen mit wenig eiskaltem Methylalkohol wurden 1.3 g eines stickstofffreien Esters erhalten, der zunächst zwischen 53—55° schmolz; nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Methylalkohol lag der Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem Vergleichspräparat bei 56—57°²⁾. Auch die Analyse der so gereinigten Substanz ergab auf Trimethylen-tricarbonsäuremethylester stimmende Zahlen:

0.1907 g Sbst.: 0.3504 g CO₂, 0.098 g H₂O.

C₉H₁₁O₈ (216.1). Ber. C 49.98, H 5.59.

Gef. > 50.11, > 5.75.

Zersetzung von Diazoessigsäure-äthylester.

Diazoessigsäureäthylester verhält sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie der Methylester; auch hier ist Vorsicht geboten, da anderenfalls die Zersetzung äußerst stürmisch werden kann. Zu den Versuchen diente ein ganz reiner, chlorfreier Ester, der mit Wasserdampf über Baryt destilliert und im Vakuum fraktioniert war: Sdp. 44° bei 10 mm.

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 221 [1895].

²⁾ Braren und Buchner, diese Berichte 34, 996 [1901].

34.2 g Diazoessigsäureäthylester (300 M. M.) wurden im Ölbad zunächst mehrere Stunden auf 110°, dann weiter auf 125—130°, im ganzen 28 Stunden, erhitzt; an Stickstoff wurden hierbei erhalten 5700 ccm N (21°, 750 mm).

Ber. für den Austritt von $\frac{3}{4}$ N₂: 6.30 g N. Gef. 6.36 g N.

Die entwickelte Menge Stickstoff entspricht somit auch hier den früheren Angaben von Curtius¹⁾.

Der Rückstand bildete einen dunklen, braunroten Sirup, der aber bei Zimmertemperatur leichter beweglich war, als der entsprechende Methylester.

Nachweis von Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure-triäthylester.

Bei einem zweiten Versuch mit 45.6 g Diazoessigester (400 M. M.) hatten sich aus dem erhaltenen Sirup nach dem Impfen mit einer Spur von auf anderem Wege (siehe später) dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester und nach mehrwöchentlichem Stehen bei Winterkälte nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen abgeschieden. Das Gemisch wurde darauf vorsichtig mit Alkohol angerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Die gelblichweiße Substanz schmolz zunächst unscharf zwischen 94—96°; ihre Menge betrug 3.5 g, entsprechend 9% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten vom Schmp. 98°, die auch alle übrigen Eigenschaften der zuerst von Buchner und von der Heide²⁾ beschriebenen Verbindung besaßen und bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferten:

0.3198 g Sbst.: 27.8 ccm N (21°, 751 mm).

C₁₂H₁₈O₆N₂ (286.2). Ber. N 9.79. Gef. N 9.73.

Da somit der sogenannte *symm.* Azinbernsteinsäureäthylester Pyrazolintricarbonester enthält, so muß bei der Verseifung mit Barytwasser die entsprechende Menge des sehr schwer löslichen pyrazolintricarbon-säuren Bariums³⁾ gebildet werden. Das aus dem Azinester dargestellte Bariumsalz kann also nicht einheitlicher Natur sein.

Ein dritter Versuch mit 45.6 Diazoessigester (400 M. M.), bei dem sofort auf 116° erhitzt wurde, ergab eine sehr heftige Reaktion, die beträchtlichen Substanzverlust zur Folge hatte. Das Erhitzen wurde darum unterbrochen. Nachdem die Reaktion nachgelassen, wurde der unveränderte Diazoester aus dem Wasserbad im Vakuum abdestilliert; dabei wurden 30 g wieder gewonnen. Der Rückstand bildete einen hellbraunen Sirup, der nach dem Impfen schon innerhalb weniger Tage zu einem Krystallbrei von Pyrazolintricarbonester erstarrte. Das Rohprodukt (2.7 g) zeigte einen Schmp. von 97°, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 98° erhöhte.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1303 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 34, 347 [1901].

³⁾ Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 273, 243 [1893].

Bei einem vierten Versuch mit der gleichen Menge Diazoester trat bei direktem Erhitzen auf ungefähr 120°, also nur wenige Grade höher, als bei dem vorigen Versuch, eine so stürmische Zersetzung ein, daß die Hauptmenge des gebildeten Produkts mit unverändertem Diazoester zusammen durch den Rückflußkühler hindurchging in Gestalt einer mächtigen, weißen Wolke von äußerst stechendem Geruch, die sehr wahrscheinlich Fumarsäureäthylester enthielt.

Weitere Zersetzung des sogenannten *symm.* Azinbernsteinsäure-äthylesters und Destillation.

136.8 g Diazoessigsäureäthylester (1200 M. M.) wurden in drei Portionen von je 45.6 g zunächst 48 Stunden auf 112—130°, sodann 24 Stunden auf 170—180° erhitzt und hierauf im Vakuum bei 11 mm destilliert. Infolge eintretender Zersetzung war der Druck gegen Ende der Destillation auf 20 mm gestiegen.

Im Fraktionierkolben blieben 44 g als schwarzes Pech zurück. Die Gesamtmenge des zwischen 50—200° übergehenden Destillats, das zunächst in 6 verschiedenen Fraktionen aufgefangen wurde, betrug 40 g. Bei viermaligem Durchfraktionieren unter 10 mm Druck wurden 10 Fraktionen erhalten; von diesen wurden 4 näher untersucht.

Fraktion 53—57° bei 10 mm. Ihre Menge betrug 2.8 g. Leicht bewegliches, fast farbloses Öl. Das Produkt enthielt weder Chlor, noch Stickstoff.

Aus seiner Lösung in dem doppelten Volumen konzentriertem wäßrigem Ammoniak schied sich nach mehrtägigem Stehen zunächst ein schwer lösliches Amid in freilich nur sehr geringer Menge (0.02 g) ab; dieses war in viel heißem Wasser löslich und fiel beim Erkalten in kleinen, weißen Krystallen wieder aus, die bis 285° noch nicht geschmolzen waren und, in Sodalösung suspendiert, Kaliumpermanganat nicht reduzierten. Die Substanz war also kein Fumarsäureamid.

Das ammoniakalische Filtrat hinterließ beim Eindampfen im Vakuum ein zweites, in Wasser spielend lösliches Amid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, glänzende Blättchen bildete vom Schmp. 116—117°. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit Glykolsäureamid und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1004 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 761 mm).

$C_2H_5O_2N$ (75.0). Ber. N 18.67. Gef. N 18.81.

Zum Vergleich wurde Glykolsäureamid durch 24-stündiges Stehen einer Lösung von Glykolsäureester in dem doppelten Volumen konzentrierten Ammoniaks und Eindampfen im Vakuum dargestellt. Die durch Umkrystallisieren des krystallinischen Rückstands aus Alkohol gewonnenen

Blättchen schmolzen ebenfalls bei 116—117°). Ein Mischschmelzpunkt mit obiger Substanz führte zum gleichen Ergebnis.

Die Fraktion 53—57° bei 10 mm bestand somit wesentlich aus Glykolsäureester; dies stimmt auch mit dem beobachteten Siedepunkt überein, der bei einem Vergleichspräparat von reinem Glykolsäureäthylester bei 66° unter 20 mm Druck gefunden wurde.

Fraktion 158—162° bei 10 mm. Ihre Menge betrug 2.77 g. Fast farbloses Öl. Der Siedepunkt dieser Fraktion entspricht nach dem Folgenden ungefähr dem von reinem, auf anderem Wege dargestellten *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-triäthylester; das erhaltene Öl war aber noch durch eine stickstoffhaltige Substanz verunreinigt und lieferte darum bei der Analyse 1 1/2% Kohlenstoff zu wenig:

0.1874 g Sbat.: 0.3729 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₆ (258.1). Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. > 54.27, > 7.10.

trans-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-triäthylester wurde seither noch nicht beschrieben. Derselbe kann leicht durch Stickstoffabspaltung aus Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester erhalten werden.

Letzterer wurde nach den Angaben von Bourcart²⁾ durch 12-stündiges Stehen einer Mischung äquimolekularer Mengen Diazoessigsäureäthylester und Fumarsäureäthylester bei Zimmertemperatur und Umkrystallisieren der erstarrten Masse aus Alkohol bereitet; Schmp. 98° in Übereinstimmung mit Buchner und von der Heide³⁾, die die gleiche Verbindung durch längeres Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester auf dem Wasserbad gewannen.

Die Überführung in Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäureäthylester geschah folgendermaßen: 14.3 g Pyrazolintricarbonester (50 M. M.) wurden im Ölbad 12 Stunden zunächst auf 120—130° erhitzt; schon bei dieser Temperatur trat langsame Stickstoff-Entwicklung ein (310 ccm), die bei 180—185° lebhafter wurde und nach 6-stündigem Erhitzen so gut wie beendet war. Insgesamt wurden erhalten 1490 ccm Stickstoff. Der Rückstand lieferte nach zweimaliger Destillation im Vakuum 5.4 g reinen, stickstofffreien Trimethylen-tricarbonsäureäthylester als farbloses, dickes Öl, das auch bei längerem Stehen flüssig blieb. Sdp. 159—160° bei 9 mm.

¹⁾ In der Literatur wird der Schmelzpunkt des Glykolsäureamids teils zu 115°, teils zu 120° angegeben.

²⁾ Bourcart: Über die Überführung des Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure-triäthylesters in Pyrazolin-3.4.5-triamin. Inaug.-Diss. Heidelberg. Druck von L Hörning, 1900.

³⁾ Diese Berichte 34, 347 [1901].

SONDERABDRUCK.

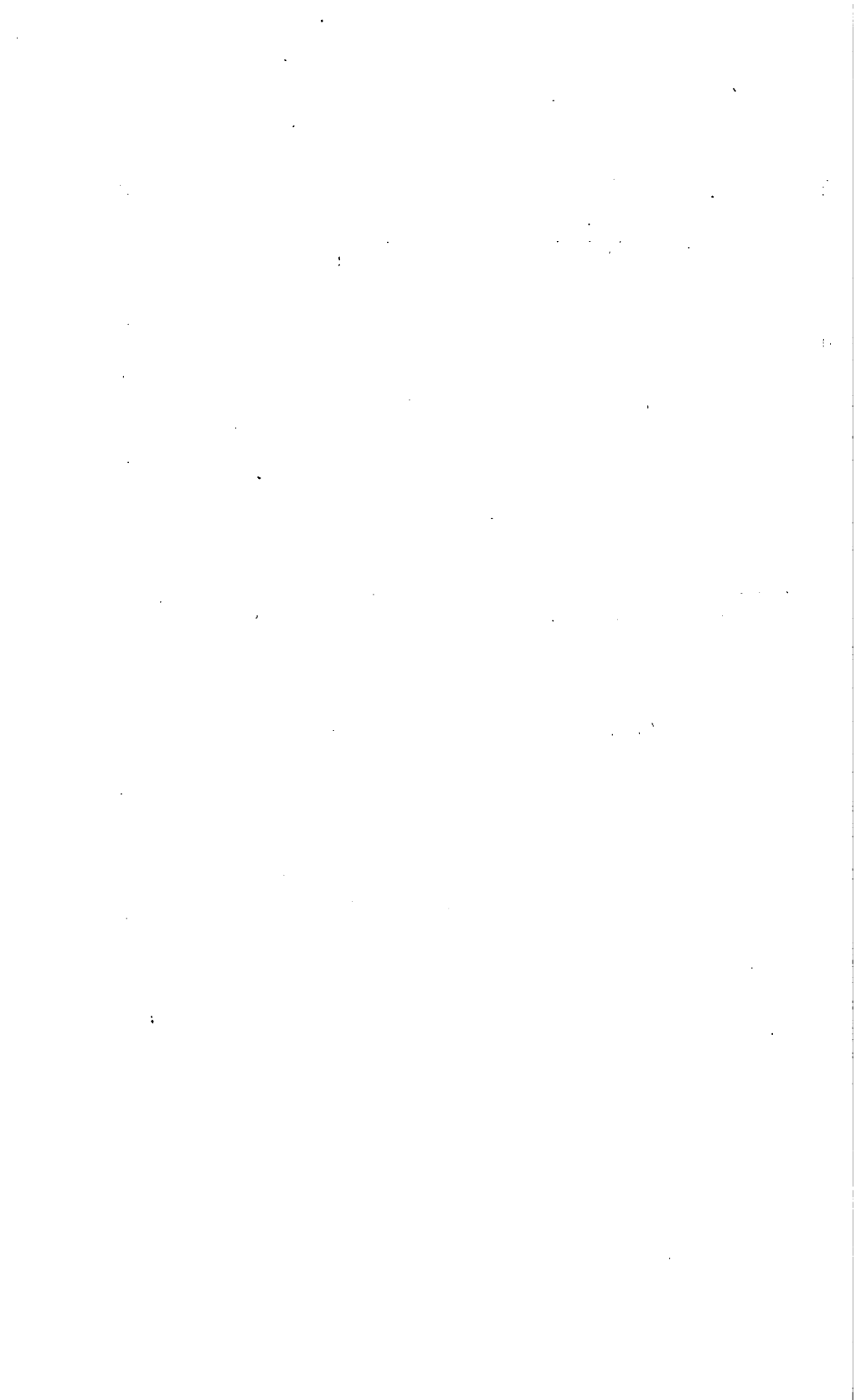
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 13.

26.

387. Theodor Curtius und August Bockmühl:
Zur Kenntnis des 5-Oxy-1.2.3-triazols.

BERLIN 1910.

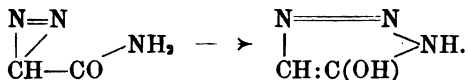


**387. Theodor Curtius und August Bockmühl:
Zur Kenntnis des 5-Oxy-1.2.3-triazols.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

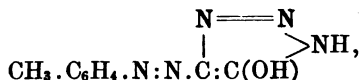
5-Oxy-1.2.3-triazol (5-Triazolon) wurde zuerst von Curtius und Thompson¹⁾ dargestellt durch Umlagerung von Diazoacetamid mit Alkalien:



Kurz darauf haben Dimroth und Aickelin²⁾ die gleiche Verbindung aus 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester durch Entfernung der Phenylgruppe gewonnen und in Form des bereits von

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4140 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4390 [1906].

Curtius und Thompson¹⁾ beschriebenen 4-Azotoluol-5-oxytriazols,



isoliert.

Da Curtius und Thompson das freie 5-Oxytriazol nur in geringer Menge erhalten hatten, haben wir die Verbindung auf dem so einfachen Wege der Umlagerung von Diazoacetamid mit Alkali nochmals dargestellt; von einer umfassenden Untersuchung, die wir ursprünglich beabsichtigt hatten, mußten wir dabei aber doch Abstand nehmen, da die Gewinnung größerer Mengen Diazoacetamid mit Schwierigkeiten verbunden ist²⁾. Neuestens hat auch Dimroth³⁾ die Eigenschaften des 5-Oxytriazols, das nach seinem Verfahren durch Abbau der Phenyltriazoloncarbonsäure bereitet war, näher beschrieben. Wir wollen, um das Gebiet der schönen Arbeiten von Dimroth nicht zu berühren, unsere Untersuchungen über die Stammsubstanz der 5-Oxytriazole nicht weiter fortsetzen und teilen deshalb hier die bisher gewonnenen Resultate mit.

5-Oxytriazol zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure, die sich mit Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator glatt titrieren läßt; außer dem so entstehenden, gut krystallisierenden Kaliumsalz, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2(\text{OK})$, wurde noch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das in prachtvollen Nadeln krystallisierende 5-Oxytriazol-diammonium, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2(\text{ON}_2\text{H}_5)$, dargestellt.

Demgegenüber ist das Verhalten des Körpers gegen Ammoniak ein unerwartetes; es gelingt überhaupt nicht, ein Ammoniumsalz zu erhalten. Beim wiederholten Eindunsten einer Lösung des 5-Oxytriazols mit wäßrigem Ammoniak im Vakuum hinterblieb eine weiße, krystallinische Substanz, welche bei der Analyse aber wiederum auf das freie Oxytriazol stimmende Werte lieferte. Bemerkenswert ist, daß Dimroth⁴⁾ das entsprechende Ammoniumsalz des 1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylesters als beständige Verbindung erhielt. Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf 5-Oxytriazol der Schmelzpunkt der entstehenden, ammoniumfreien Substanz aber wesentlich sinkt, glaubten wir anfangs das Produkt als die tautomere Form der Verbindung ansprechen zu sollen, eine Annahme, welche sich nach

¹⁾ Diese Berichte 39, 4141 [1906].

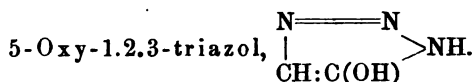
²⁾ Vergl. Curtius, Darapsky und Bockmühl, diese Berichte 41, 349 [1908].

³⁾ Ann. d. Chem. 373, 352 [1910].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 335, 61 [1904].

man annimmt, daß die aus ihr sich bildende Oxalsäure bei der hier sehr gewaltsam verlaufenden Reaktion vollständig zerfällt.

Experimentelles.



8.5 g reines, aus absolutem Alkohol umkrystallisiertes Diazoacetamid ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden durch halbstündiges Digerieren mit 200 ccm 1.0-n. Barytwasser auf dem Wasserbad nach den Angaben von Curtius und Thompson¹⁾ in 5-Oxytriazol übergeführt. Die Ausbeute betrug 6 g, entsprechend 71 % der Theorie. Die Substanz zeigte die beschriebenen Eigenschaften. Reines 5-Oxytriazol ist gegen starke Alkalien auch beim Kochen beständig, während unreines dabei Ammoniak entwickelt; sogar die Schmelze mit Kali gibt, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Nitrit und Essigsäure noch die violette Färbung des 4-Nitroso-5-oxytriazol-kaliums. Vor der Flamme erhitzt, verpufft 5-Oxytriazol wie Schießpulver. In Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin ist die Substanz unlöslich. Die Angaben über den Schmelzpunkt weichen von einander ab; Curtius und Thompson²⁾ fanden 135°, Dimroth³⁾ neuerdings 130°, wir beobachteten als höchsten Schmp. 129°. Da Curtius und Thompson seinerzeit nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt hatten, haben wir die Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol und Trocknen im Vakuum nochmals völlig analysiert. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0.2203 g Sbst.: 0.2262 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 64 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1331 g Sbst.: 57.5 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1192 g Sbst.: 52.5 ccm N (22°, 753 mm).

C₂H₂ON₃ (85). Ber. C 28.22, H 3.55, N 49.42.
Gef. > 28.00, > 3.22, > 49.66, 49.01, 49.15.

Bestimmung der Basizität durch Titration:

0.1128 g Sbst. verbrauchten 13.1 ccm 0.1-n. KOH (Indicator: Phenolphthalein).

C₂H₂ON₃ (85). Ber. K 0.0519 g. Gef. K 0.0513 g.

Beim Eindunsten der Lösung hinterblieb das Kaliumsalz, C₂H₂N₃(OK), als weiße, krystallinische Masse.

¹⁾ Diese Berichte 39, 4141 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 39, 4142 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. 373, 352 [1910].

5-Oxytriazol-diammonium, $C_2H_2N_2(ON_2H_5)$.

5-Oxytriazol wurde in Hydrazinhydrat unter gelindem Erwärmen gelöst und das überschüssige Hydrazin durch Verdunsten im Vakuum entfernt. Die so erhaltene, strahlig-krystallinische Masse war in warmem Alkohol leicht löslich; beim Erkalten schied sich das Diammoniumsalz in schönen Nadeln wieder ab, die bei 117° schmolzen.

O.0847 g Sbst.: 43.4 ccm N (13° , 755 mm).

$C_2H_7ON_5$ (117). Ber. N 59.82. Gef. N 59.87.

5-Oxy-triazol und Ammoniak.

Reines 5-Oxytriazol vom Schmp. 129° zieht beim Aufbewahren an der Luft keine Feuchtigkeit an. Löst man es auf einem Objektträger in Ammoniakwasser und verdunstet im Vakuum zur Trockne, so hinterbleiben tafelförmige Kryställchen, welche in einer amorphen, durchsichtigen Schicht eingebettet liegen. Nimmt man das Präparat aus dem Exsiccator, so beobachtet man, wie diese amorphe Masse alsbald sich in prächtige, anisotrope, radial angeordnete Nadelchen innerhalb weniger Minuten vollständig umwandelt.

Eine größere Menge 5-Oxytriazol wurde mit wäßrigem Ammoniak wiederholt zur Trockne verdunstet. Das nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator aus einer strahlig-krystallinischen Masse bestehende Produkt schmolz schon gegen 95° und war deutlich hygroskopisch, gab aber bei der Analyse die Zahlen des unveränderten Oxytriazols.

0.0758 g Sbst.: 32.3 ccm N (13° , 753 mm). — 0.1231 g Sbst.: 54.5 ccm N (21° , 753 mm).

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. N 49.42. Gef. N 49.66, 49.65.

Das Präparat wurde wieder in Ammoniakwasser gelöst, von neuem zur Trockne verdampft und nunmehr bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator aufbewahrt; dazu waren mehr als sechs Wochen erforderlich. Die Substanz zeigte wiederum die Zusammensetzung des ammoniumfreien Oxytriazols, schmolz aber nunmehr bei 123° .

0.1516 g Sbst.: 67.2 ccm N (22° , 750 mm).

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. N 49.42. Gef. N 49.27.

Beim Aufbewahren an der Luft nahm das Gewicht wieder etwas zu und der Schmelzpunkt ab; nach 3 Tagen schmolz die Substanz bei 112° , nach 6 Tagen bereits gegen 90° .

Einwirkung von Brom auf 5-Oxy-triazol.

5-Oxytriazol wurde in wenig Wasser gelöst und zu der klaren Lösung tropfenweise Bromwasser hinzugefügt, wobei jedesmal heftige Gasentwicklung unter sofortigem Verschwinden der braunroten Farbe eintrat. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis sich kein Gas mehr entwickelte und der erste überschüssige Tropfen Bromwasser die Flüssigkeit gelb färbte.

0.1158 g Sbst. verbrauchten 13 ccm Bromwasser, das auf 0.1- μ Jodlösung eingestellt war, entsprechend 0.4261 g Br.

Ber. für 4 Atome Brom: Br 0.4355 g. Gef. Br 0.4261 g.

Das entweichende Gas wurde über Kalilauge aufgefangen; seine Menge betrug, auf Stickstoff berechnet, 63.88 %, während der Gesamtgehalt des Stickstoffs im Oxytriazol nur 49.42 % beträgt. Das Gas wurde daher bei einem zweiten Versuch in eine Hempelsche Bürette übergeführt und zuerst nochmals in einer mit Kalilauge, dann in einer mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllten Absorptionspipette geschüttelt; während die Kalilauge nichts mehr absorbierte, lösten sich in der Kupferchlorürlösung beträchtliche Mengen auf; das Gas enthielt somit neben Stickstoff Kohlenoxyd.

0.1496 g Sbst.: 47.6 ccm N, 37 ccm CO (20°, 754 mm).

$C_2H_2ON_3$ (85). Ber. 1 Mol. N 32.95, 1 Mol. CO 32.92.

Gef. » » 35.95, » » 27.93.

Die mit Brom behandelte wäßrige Lösung des 5-Oxytriazols, die einen äußerst stechenden Geruch zeigte, wurde destilliert; dabei gingen auch Spuren eines festen Körpers über, der sich an den kalten Teilen des Kühlers in weißen Krystallen absetzte. Das wäßrige Destillat blieb auf Zusatz von Silbernitratlösung klar, erst nach dem Hinzufügen von Ammoniak entstanden geringe Mengen eines gelben Niederschlages, in dem qualitativ Stickstoff nachgewiesen wurde. Die rückständige Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Wasserbad, sodann im Vakuum eingedampft; dabei hinterblieb eine geringe Menge einer gallertartigen Masse. Diese gab, in Wasser gelöst, mit Natronlauge Ammoniak, sowie nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber und enthielt somit Bromammonium.

Umwandlung von Diazoacetamid in 5-Oxy-triazol als Vorlesungsversuch.

0.3 g frisches Diazoacetamid werden in 30 ccm kaltem Wasser durch Umschwenken gelöst. Die Hälfte der Lösung wird in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Natronlauge einige Augenblicke aufgeköcht, wobei kaum Farbänderung eintritt, und wieder abgekühlt. Beide Flüssigkeiten werden in je einen kleineren, oben offenen Zylinder gegossen und neben einander gestellt. 0.5 g frisch bereitetes *p*-Diazotoluolsulfat wird in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung auf beide Zylinder verteilt: Die Diazoacetamidlösung schäumt heftig von Stickstoff auf und wird farblos; die alkalische Flüssigkeit im anderen Zylinder färbt sich tief dunkelgelb und scheidet, besonders auf Zusatz von Essigsäure, reichliche Mengen des prächtig gelben 4-Azotoluol-5-oxytriazols¹⁾ ab.

¹⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 4141 [1906].

SONDERABDRUCK.

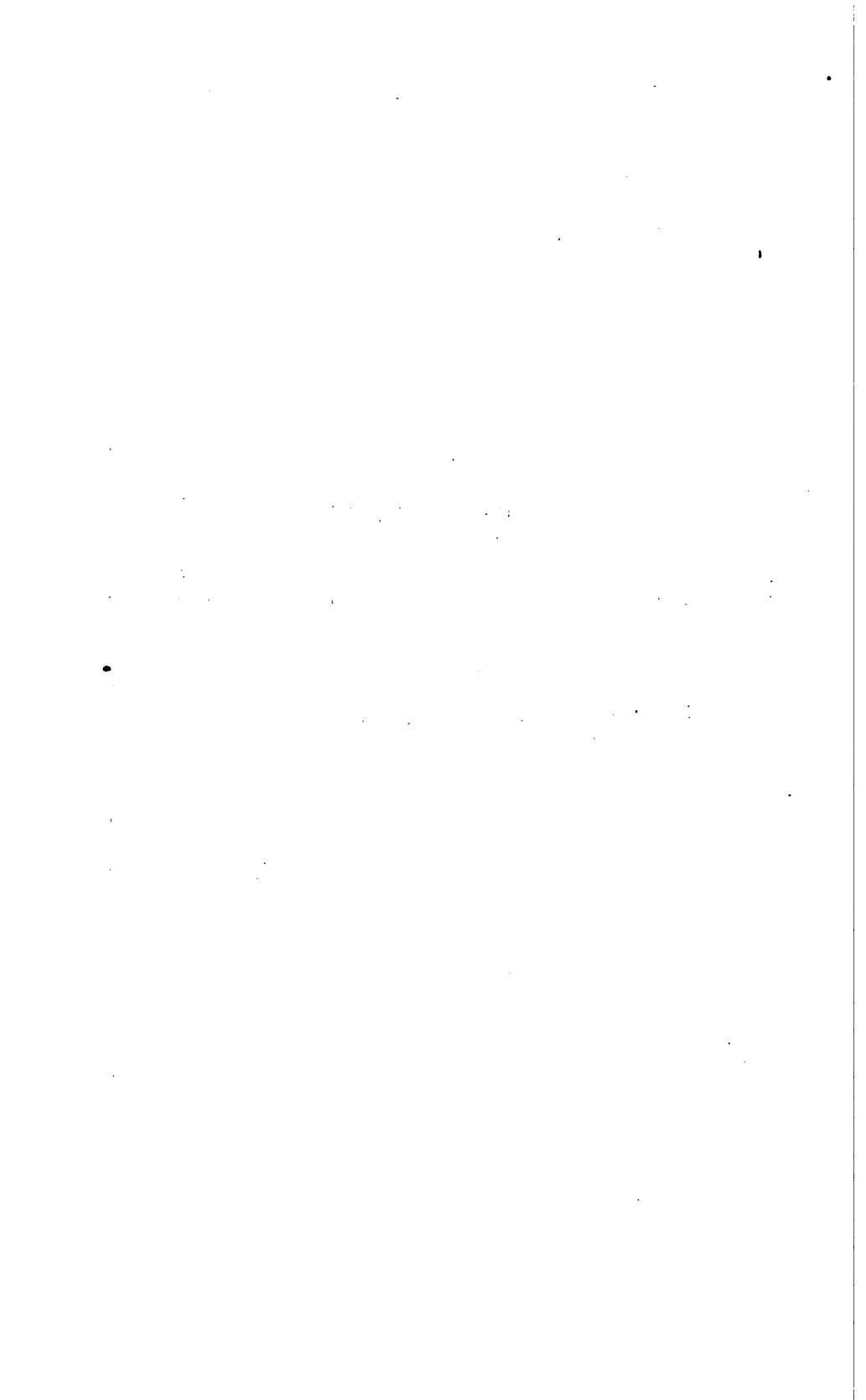
B E R I C H T E
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 13.

27.

**388. Theodor Curtius und Thomas Callan:
Über Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.**

BERLIN 1910.



**388. Theodor Curtius und Thomas Callan:
Über Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Durch neuere Untersuchungen von Curtius und seinen Mitarbeitern ist nachstehende Reihe von Diazoestern der Polypeptide bekannt geworden:

Diazoacetyl-glycinäthylester, $N_2CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ¹⁾,

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester,

$N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ²⁾,

Diazoacetyl-bisglycyl-glycinäthylester,

$N_2CHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ³⁾.

Diese Verbindungen entstehen ganz analog dem Diazoessigester, N_2CHCO_2R , durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester der zugehörigen Polypeptide und lassen sich dazu verwenden, um die Anzahl der mit einander verbundenen Glycinreste zu ermitteln: Die Länge der Kette ergibt sich nämlich unmittelbar aus der Bestimmung des Verhältnisses von Diazostickstoff zu Gesamtstickstoff⁴⁾.

Während obige Diazokörper gegen Ammoniak das gleiche Verhalten zeigen wie Diazoessigester, indem sich zunächst durch Austausch der Äthoxyl- gegen die Amidogruppe die entsprechenden Diazoamide bilden, die sich unter dem Einfluß von Alkalien leicht in 5-Triazolone bzw. 5-Oxy-1.2.3-triazole umlagern⁵⁾, nimmt nach den Beobachtungen von Curtius und Welde⁶⁾ die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycinester einen ganz anderen Verlauf, als nach den Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl⁷⁾ über das Verhalten des Diazoessigesters zu erwarten war. Letzterer tritt mit Hydrazinhydrat überhaupt nicht, sondern nur mit wasserfreiem Hydrazin in Reaktion; dabei entsteht

¹⁾ Curtius und Darapsky, diese Berichte **39**, 1373 [1906].

²⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1379 [1906].

³⁾ Curtius, diese Berichte **37**, 1295 [1904].

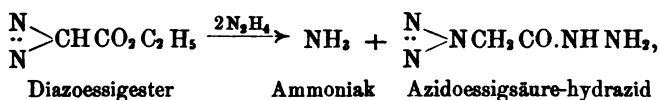
⁴⁾ Curtius, diese Berichte **37**, 1296 [1904]; Curtius und Darapsky, diese Berichte **39**, 1374 [1906].

⁵⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1383, 3398; Curtius, Darapsky und Müller, ebenda 3782; Curtius und Thompson, ebenda 4140.

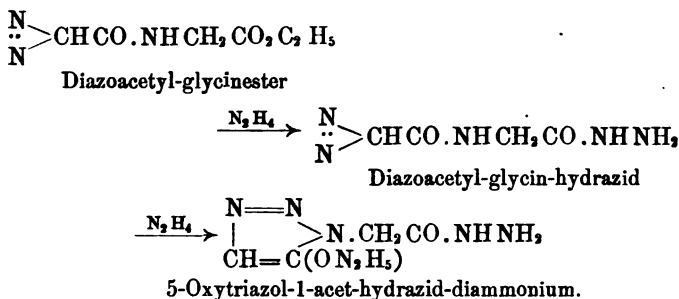
⁶⁾ Diese Berichte **43**, 862 [1910].

⁷⁾ Diese Berichte **41**, 344 [1908].

aber nicht das Hydrazid der Diazoessigsäure, sondern unter Austritt von Ammoniak das Hydrazid der Azido-essigsäure,

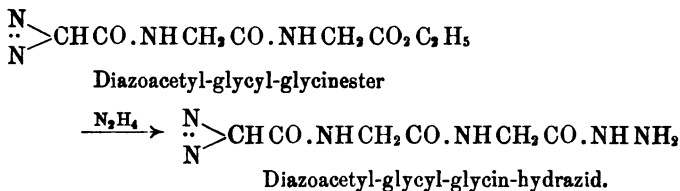


Diazoacetyl-glycinester dagegen liefert mit Hydrazinhydrat zunächst in normaler Weise Diazoacetyl-glycin-hydrazid, das sodann bei weiterer Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Umlagerung in das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazids übergeht:



Dies gänzlich verschiedene Verhalten des einfachen Diazoessigesters und der verlängerten Kette des Diazoacetyl-glycinesters gegen Hydrazin hat uns veranlaßt, auch das nächst höhere Homologe, den Diazoacetyl-glycyl-glycinester, nach der gleichen Richtung hin zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke bereiteten wir zunächst nach den Angaben von Curtius und Thompson¹⁾ durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Diglycyl-glycinester-chlorhydrat Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester; dieser lieferte beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung das in schönen, gelben Nadeln krystallisierende Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid:



Letzteres zeigt einerseits alle Eigenschaften eines echten Diazokörpers und andererseits die Reaktionen eines Säurehydrazids: So entwickelt

¹⁾ Diese Berichte 39, 1379 [1906].

es beim Übergießen mit verdünnten Mineralsäuren lebhaft Stickstoff und reduziert wäßrige Silbernitratlösung schon in der Kälte. Beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung von Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd wird sofort ein voluminöser Niederschlag des schwer löslichen Diazoacetyl-glycyl-glycin-benzalhydrazids, $N_2CHCO.NHCH_2.CO.NHCH_2.CO.NHN:CHC_6H_5$, erhalten, das gleich dem Diazohydrazid selbst, wenn auch weniger leicht, mit verdünnten Säuren Stickstoff entwickelt.

Beim Kochen von Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid in wäßriger Lösung oder durch Einwirkung von sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte entsteht unter Stickstoffentwicklung Oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $(HO)CH_2.CO.NHCH_2.CO.NHCH_2.CO.NH.NH_2$.

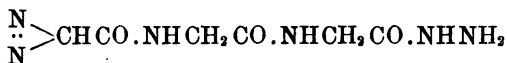
Dieses Oxyhydrazid ist in Wasser so außerordentlich leicht löslich, daß es nur schwierig in fester Form gewonnen werden kann; auch die zugehörige Benzalverbindung ist in Wasser überraschend leicht löslich. Durch Behandlung mit Eisessig wird Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid in das gut krystallisierende Acetyl-oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $(CH_3CO.O)CH_2.CO.NHCH_2.CO.NHCH_2.CO.NH.NH_2$, übergeführt.

Bei längerem Kochen von Diazoacetyl-glycyl-glycinester mit Hydrazinhydrat in Alkohol geht das zuerst ausgeschiedene gelbe Diazo-hydrazid wieder in Lösung; gleichzeitig beginnen sich ölige Tropfen abzuschcheiden, während die gelbe Farbe der Flüssigkeit allmählich verschwindet. Alle Bemühungen, das so erhaltene schwere, farblose Öl zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd entsteht ein Gemenge von Benzaldazin und von 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzal-hydrazid,

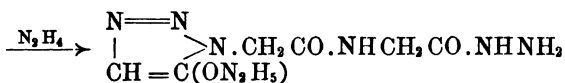


die sich mit Äther von einander trennen lassen.

Das bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Diazo-hydrazid zunächst erhaltene Öl stellt also das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazids dar:



Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid



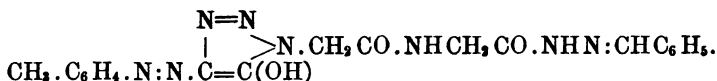
5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazid-diammonium.

Erwärmt man Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid statt mit Hydrazinhydrat mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, so tritt die Umlagerung zum Oxytriazolderivat viel leichter ein. Die Lösung wird rasch entfärbt, und nach dem Eindampfen erhält man eine weiße, sehr zerfließliche Substanz. Diese liefert nach dem Wiederaufnehmen in angesäuertem Wasser mit Benzaldehyd dieselbe Benzalverbindung, die auch aus obigem Diammoniumsalz erhalten wurde.

Die weiße Substanz ist daher das Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazids, $C_2H_5N_2(OK).CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

Dimroth¹⁾, sowie Curtius und Thompson²⁾ haben gezeigt, daß sich Oxytriazolderivate in alkalischer Lösung leicht mit Diazobenzolsalzen kondensieren und dabei Azofarbstoffe liefern.

Wir untersuchten daher auch die Einwirkung von *p*-Diazotoluolsulfat auf die aus dem oben als Diammoniumsalz beschriebenen schweren Öl erhaltene Benzalverbindung: In alkalischer Lösung bildete sich in der Tat leicht der erwartete, aus Alkohol in feinen, roten Nadeln krystallisierende Farbstoff, 4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzal-hydrazid,



Derselbe Versuch wurde dann auch mit einem unzweifelhaften Oxytriazolabkömmling, dem von Curtius und Welde³⁾ beschriebenen Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid, ausgeführt. Diese Verbindung lieferte mit *p*-Diazotoluolsulfat ebenfalls äußerst leicht einen orangefarbenen Azokörper, das 4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetbenzal-hydrazid, $CH_2.C_6H_4.N:N.N_2(OH).CH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Nach früheren Beobachtungen werden Säurehydrazide durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen in Azide übergeführt⁴⁾; eine derartige Reaktion tritt aber in den beiden obigen Fällen nicht ein, da die Hydrazidgruppe durch den Benzalrest geschützt ist.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycyl-glycinester in gleicher Weise einwirkt, wie auf das vorhergehende Glied der Reihe, den Diazoacetyl-glycinester: Es entsteht zuerst das normale Diazo-hydrazid; letzteres

¹⁾ Ann. d. Chem. **335**, 86 [1904].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4141 [1906].

³⁾ Diese Berichte **43**, 879 [1910].

⁴⁾ Struve und Radenhausen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 227 [1895].

wird durch weitere Einwirkung von Hydrazinhydrat in das Oxytriazolderivat umgewandelt.

Experimentelles.

Zur Gewinnung von Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester bereiteten wir zunächst nach den Angaben von Curtius und Welde¹⁾ Methylenamido-acetonitril; dieses wurde in salzsauren Glycinester und letzterer in Glycinanhydrid übergeführt²⁾.

Durch Kondensation von Glycinanhydrid in alkalischer Lösung mit Chloracetylchlorid nach der neuen, verbesserten Methode von E. Fischer³⁾ wurde sodann Chloracetyl-glycyl-glycin dargestellt.

Wir fanden es dabei zweckmäßig, vor dem Ansäuern die alkalische Reaktionsflüssigkeit und auch die Säure stark abzukühlen, da in diesem Falle die Mischung sofort zu einem dicken Brei erstarrt. Aus 39 g rohem Glycinanhydrid wurden 51 g reines umkrystallisiertes Chloracetyl-glycyl-glycin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 71 %.

Die Umwandlung in Diglycyl-glycin⁴⁾ und Diglycyl-glycinäthylester⁵⁾ erfolgte nach den Angaben von E. Fischer. Bei der Veresterung des Diglycylglycins muß man längeres Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure vermeiden, da sonst die Glycylkette unter Bildung von salzsaurem Glycinester gespalten wird; wir verfahren folgendermaßen:

20 g Diglycyl-glycin wurden in einer Reibschale mit etwas alkoholischer Salzsäure zu einem dicken Brei angerieben; dieser wurde in die warme Mischung von 1250 ccm absolutem Alkohol und 250 ccm kalt mit Chlorwasserstoff gesättigtem, absolutem Alkohol langsam eingegossen und gut geschüttelt. Das Gemisch wurde dann 5 Minuten auf dem Wasserbad auf 70—80° erwärmt, wobei viel Unlösliches zurückblieb. Nach raschem Abkühlen wurde der Ester abgesaugt, mit kaltem Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf Zusatz von etwas frischer alkoholischer Salzsäure kann man das Filtrat nochmals zur Veresterung verwenden.

0.3549 g Sbst.: 0.2055 g AgCl.

$C_8H_{16}O_4N_2Cl$ (253.5). Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14.31.

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester wurde genau nach der Vorschrift von Curtius und Thompson⁶⁾ dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren fanden wir den Schmelzpunkt bei 156—158°; Curtius und Thompson geben 159—160° an.

0.1509 g Sbst.: 33.1 ccm N (17°, 736 mm) (nach Dumas).

$C_8H_{12}O_4N_4$ (228). Ber. N 24.56. Gef. N 24.52.

¹⁾ Diese Berichte 43, 868 [1910].

²⁾ Ebenda.

³⁾ Diese Berichte 39, 2931 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 2500 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 2984 [1903].

⁶⁾ Diese Berichte 39, 1379 [1906].

Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid,
 $N_2, CHCO \cdot NHCH_2, CO \cdot NHCH_2, CO \cdot NHNH_2$.

7.5 g Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester wurden in 120 ccm absolutem Alkohol suspendiert, 4 g Hydrazinhydrat hinzugefügt und das Gemisch möglichst schnell auf dem Wasserbad zum Kochen gebracht, wobei momentan eine klare Lösung entsteht. Da das Hydrazid in heißem Alkohol viel schwerer löslich ist als der Ester, scheidet es sich schnell aus; die Lösung wird immer dickflüssiger, bis sie ganz breiartig geworden ist. Nach anderthalbstündigem Erhitzen wird gut abgekühlt, das Hydrazid abgesaugt und mit kaltem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Erhalten 5.1 g, entsprechend einer Ausbeute von 72 % der Theorie.

Zum Umkrystallisieren kocht man das Hydrazid mit der fünfzigfachen Menge absoluten Alkohols und gibt tropfenweise Wasser zu, bis eine klare Lösung entsteht, die sofort filtriert werden muß, da Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid sich in heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Aus der heißen Lösung krystallisiert das Hydrazid beim Erkalten in glänzenden, gelben Nadeln, die sich zu rosettenartigen Krystallgruppen vereinigen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt die Substanz bei 160° sich zu zersetzen und schmilzt plötzlich unter Aufschäumen bei 167°.

I. 0.1001 g Sbst.: 0.1250 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 38.0 ccm N (13°, 736 mm). — II. 0.1984 g Sbst.: 0.2468 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.0905 g Sbst.: 31.0 ccm N (14°, 738 mm). — III. 0.1233 g Sbst.: 0.1540 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

	I.	II.	III.
C ₆ H ₁₀ O ₃ N ₆ (214). Ber. C 33.65. Gef. C 34.05, 34.20, 34.06.			
» H 4.67.	» H 5.14,	4.92,	5.17.
» N 39.25.	» N 38.63,	38.93,	— .

Bestimmung des Diazostickstoffs: I. 0.1058 g Sbst. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) gekocht: 11.4 ccm N (8°, 738 mm). — II. 0.1016 g Sbst.: 10.9 ccm N (9°, 738 mm).

Ber. für 1 Mol. N: 13.08. Gef. I. 12.58, II. 12.47.

In heißem, absolutem Alkohol ist das Hydrazid schwer löslich, in kaltem Alkohol und in Äther unlöslich. Dagegen wird es von Wasser äußerst leicht aufgenommen; die gelbe, wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat schon in der Kälte und zersetzt sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung. Auf Zusatz von verdünnten Säuren entfärbt sich die wäßrige Lösung unter stürmischem Entweichen von Stickstoff; auch mit Natronlauge tritt Entfärbung ein, aber ohne Gasentwicklung.

Diazoacetyl-glycyl-glycin-benzal-hydrazid,
 $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5.$

1.2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid werden in 35 ccm Wasser gelöst, mit einer klaren Lösung von 0.6 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 150 ccm Wasser versetzt und die Mischung 5 Minuten kräftig geschüttelt. Es entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser und Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1 g.

Für die Analyse wurde die Substanz zweimal mit heißem Alkohol und einmal mit Äther ausgezogen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.1492 g Sbst.: 0.2833 g CO_2 , 0.0688 g H_2O . — 0.1052 g Sbst.: 25.2 ccm N (17°, 756 mm). — II. 0.0940 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_6$ (302). Ber. C 51.65, H 4.63, N 27.81.

Gef. > 51.79, > 5.16, > I. 27.50, II. 27.43.

Benzal-diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid bildet ein gelblich weißes, scheinbar amorphes Pulver, das bei 180—181° unter Zersetzung schmilzt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Eisessig, Äther, in der Kälte wie in der Hitze fast unlöslich. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Zersetzung und Gasentwicklung.

Oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid,
 $(HO)CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2.$

1.5 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid werden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und Wasser tropfenweise zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Beim Kochen wird die gelbe Lösung unter Stickstoff-Entwicklung langsam entfärbt. Man setzt das Kochen 15 Minuten fort, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Beim Erkalten scheidet sich das Oxyhydrazid als feines, weißes Pulver aus. Erhalten 0.6 g. Beim Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum bei 40—50° und schließlich im Exsiccator hinterblieb eine klebrige Masse, die nicht zu reinigen war.

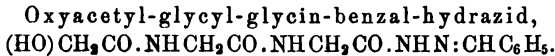
Zur Analyse wurde die zuerst erhaltene Krystallisation mit absolutem Alkohol ausgekocht

I. 0.0892 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 749 mm). — II. 0.1043 g Sbst. 24.5 ccm N (16°, 759 mm).

$C_6H_{12}O_4N_4$ (204). Ber. N 27.45. Gef. N I. 27.03, II. 27.24.

Oxyacetyl-glycyl-glycinhydrazid bildet ein leichtes, weißes Pulver, welches in Wasser äußerst leicht löslich ist. In Alkohol und Äther ist es, auch in der Hitze, fast unlöslich. Auf Zusatz von viel Alkohol zur wäßrigen Lösung scheidet es sich nur sehr schwierig wieder aus.

In Schmelzröhrchen beginnt es sich bei 230° zu schwärzen; bei 240° ist es vollständig verkohlt, aber noch nicht geschmolzen.

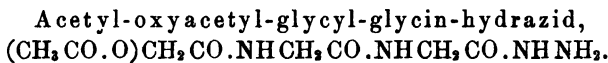


Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid wurde in wäßriger Lösung durch Kochen in das Oxyhydrazid übergeführt. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung wurde die Lösung mit Benzaldehyd tüchtig geschüttelt, von einer kleinen Menge Niederschlag abfiltriert und im Vakuum bei 40–50° stark eingengt. Die so erhaltene weiße, krystallinische Substanz wurde abgesaugt und mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen.

0.0973 g Sbst.: 17.4 ccm N (24°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ (292). Ber. N 19.18. Gef. N 19.63.

Die Substanz bildet kleine, farblose Täfelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich sind. Aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung läßt sich die Verbindung durch Zusatz von Alkohol nur schwierig wieder ausfällen. In Schmelzröhrchen ist sie bei 240° verkohlt, aber noch nicht geschmolzen.

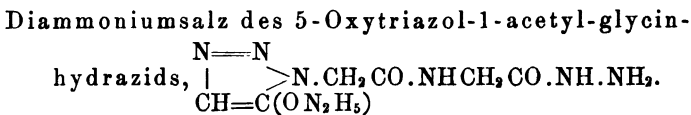


Zu 2 g Eisessig wurden allmählich 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid hinzugefügt. Der unter Stickstoff-Entwicklung entstehende dicke Sirup wurde mit noch 1 g Eisessig bis zur klaren Lösung gut verrieben. Beim Eindunsten im Vakuumexsiccator über Ätzkali hinterblieb ein weißer, krystallinischer Rückstand. Dieser wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol suspendiert und heißes Wasser tropfenweise zugegeben, bis er sich eben auflöste. Nach nochmaligem Zusatz von etwas Alkohol schied sich beim Abkühlen die Acetylverbindung als feines, weißes Pulver aus.

0.1112 g Sbst.: 22.8 ccm N (21.5°, 758 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$ (246). Ber. N 22.78. Gef. N 23.11.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellt die Verbindung ein leichtes, mikrokrystallines Pulver dar. Dieses ist in Wasser und in Eisessig sehr leicht, in heißem Alkohol dagegen nur schwer löslich; in Äther, Ligroin und Chloroform ist es fast unlöslich. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich von 180° an unter Verkohlung.



2.3 g fein gepulverter Diazoacetyl-glycyl-glycinester wurden in 20 ccm absolutem Alkohol suspendiert, 3 g Hydrazinhydrat zugegeben und

das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt. Das zunächst ausgeschiedene feste, gelbe Hydrazid wandelte sich allmählich in ölige, farblose Tropfen um, die an den Wänden des Gefäßes hafteten. Nach 5—6-stündigem Kochen war die gelbe Farbe der Flüssigkeit gänzlich verschwunden, während sich zugleich eine Schicht von farblosem Öl am Boden des Kolbens gebildet hatte. Nach dem Abkühlen wurde die alkoholische Lösung von dem Öl abgegossen und dieses mit Alkohol und Äther gewaschen. Obgleich das Öl 2 Wochen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen und oft stark gekühlt wurde, gelang es nicht, dasselbe zum Krystallisieren zu bringen.

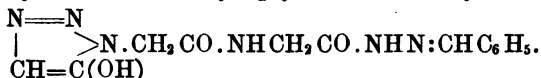
Das so dargestellte Diammoniumsalz des Oxytriazol-acetyl-glycinhydrazids ist nicht ganz rein, sondern enthält Spuren von Hydrazinhydrat. Es ist in Wasser sehr leicht löslich mit stark alkalischer Reaktion; von heißem Alkohol wird es dagegen nur wenig aufgenommen und scheidet sich beim Abkühlen in öligen Tropfen wieder aus. In Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol ist es unlöslich. Da die Substanz nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde von einer Analyse abgesehen.

Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycinhydrazids,
 $C_2H_4N_2(OK).CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol aufgekocht und mit einer klaren Lösung von 0.6 g Kalihydrat in 25 ccm absolutem Alkohol versetzt. Das Gemisch wurde 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die Flüssigkeit rasch entfärbte. Die Hauptmenge des Alkohols wurde schnell abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsiccator völlig eingedampft. Es hinterließ eine weiße, krystallinische Masse, die mehrfach mit kleinen Mengen absolutem Alkohol gewaschen wurde, um überschüssiges Kalihydrat zu entfernen.

Das so erhaltene Kaliumsalz zieht an der Luft begierig Wasser an und zerfließt infolgedessen sehr schnell. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. In heißem Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Äther unlöslich.

5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzalhydrazid,



I. Darstellung aus Oxytriazol-acetyl-glycinhydrazid-diammonium.

Eine wäßrige Lösung des oben beschriebenen Diammoniumsalzes wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit einem Überschuß von Benzaldehyd versetzt und tüchtig geschüttelt. Es bildete sich sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser ge-

In heißem Alkohol und Eisessig ist die Substanz leicht, in Äther, Chloroform und Aceton nur schwer löslich, in Benzol, Ligroin und Wasser beinahe unlöslich.

4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetyl-benzal-hydrazid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_2\text{N}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.

0.8 g Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid, das nach der Vorschrift von Curtius und Welde¹⁾ bereitet war, wurde in Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser eine gleichfalls stark gekühlte wäßrige Lösung von 0.8 g *p*-Diazotoluolsulfat hinzugefügt. Die Mischung färbte sich sehr stark gelbrot, aber es schied sich nur wenig Farbstoff aus; erst beim Ansäuern mit Essigsäure fiel die Hauptmenge des Azokörpers als orange gefärbtes Pulver nieder. Erhalten 1 g.

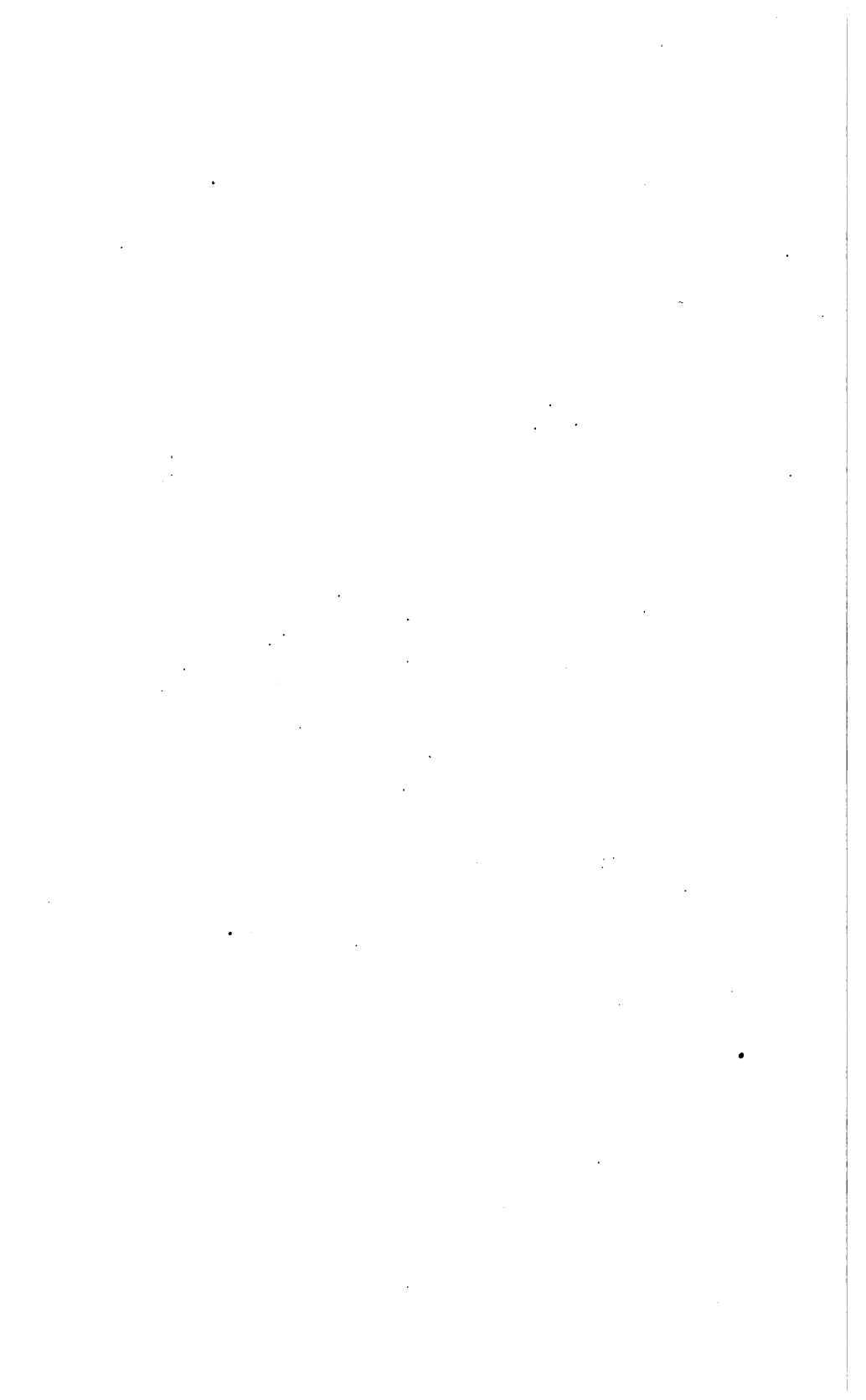
Dieser Farbstoff krystallisiert im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen nur schwierig aus heißem Alkohol, ist aber in verdünnter Natronlauge viel leichter löslich. Zur Reinigung wurde er mit kalter verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure wieder gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

0.0851 g Sbat.: 19.7 ccm N (16°, 754 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_7$ (363). Ber. N 27.00. Gef. N 26.66.

Die Substanz bildet ein orange gefärbtes Pulver, welches bei 149.5° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung schmilzt. In Wasser ist es nicht, in heißem Alkohol nur schwer löslich.

¹⁾ Diese Berichte 43, 879 [1910].



SONDERABDRUCK.

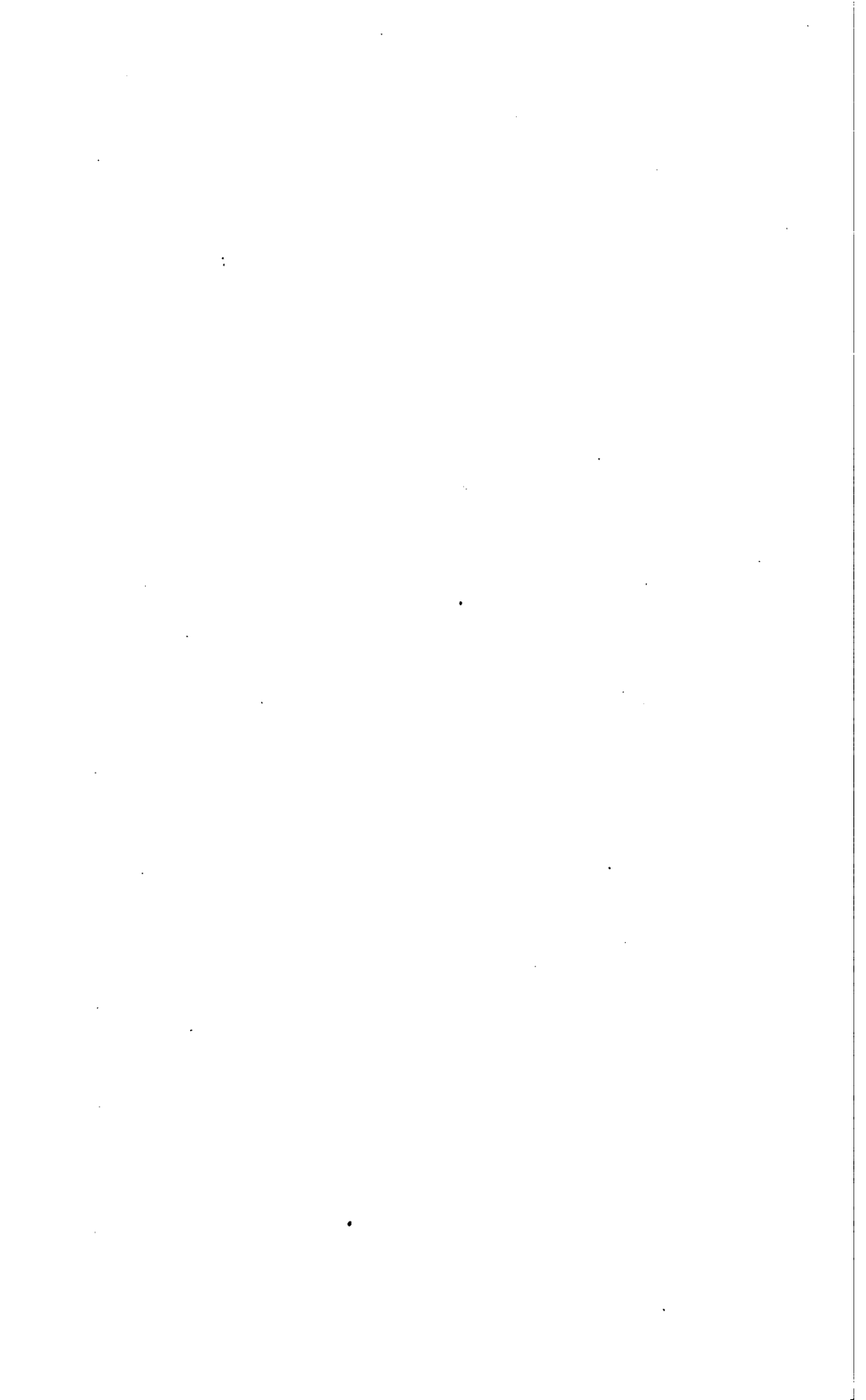
BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 13.

28.

**389. Theodor Curtius und Thomas Callan:
Die Umwandlung von Diazohydraziden in Monohalogen-
hydrazide und Azide.**

BERLIN 1910.

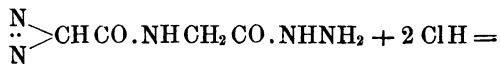


**389. Theodor Curtius und Thomas Callan:
Die Umwandlung von Diazohydrziden in Monohalogen-
hydrazide und Azide.**

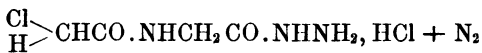
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Vor kurzem haben Curtius und Welde¹⁾ in dem Chloracetyl-glycin-hydrazid-chlorhydrat den ersten Vertreter der Klasse der Halogen-fettsäurehydrazide beschrieben; sie erhielten dasselbe durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Diazoacetyl-glycinhydrazid:



Diazoacetyl-glycinhydrazid



Chloracetyl-glycinhydrazid-hydrochlorid.

¹⁾ Diese Berichte 43, 863 [1910].

Diese Verbindungen können nicht direkt aus Halogen-fettsäureestern durch Behandlung mit Hydrazinhydrat gewonnen werden, da letzteres hierbei mit dem Halogen der angewandten Ester in Reaktion tritt. So erhielt z. B. Hussong¹⁾ aus Chloressigester und Hydrazinhydrat neben anderen Substanzen Derivate der asymmetrischen Hydrazino-diessigsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$.

Wir hatten zuerst beabsichtigt, die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das von uns in der vorhergehenden Abhandlung näher beschriebene Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $\text{N}_2 \cdot \text{CHCO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$, zu untersuchen. Da dieser Körper aber nur schwierig in größeren Mengen zu beschaffen war, haben wir nach einigen orientierenden Versuchen mit ihm uns darauf beschränkt, das Verhalten des leichter zugänglichen Diazoacetyl-glycin-hydrazids von Curtius und Welde²⁾ gegen Halogenwasserstoffe einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in eine alkoholische Suspension von Diazoacetyl-glycinhydrazid erhielten wir, analog der bereits von Curtius und Welde³⁾ beobachteten Bildung von Chloracetyl-glycinhydrazid-chlorhydrat, die in Wasser leicht löslichen halogenwasserstoffsäuren Salze der entsprechenden Brom- und Jodhydrazide, die sich mit Benzaldehyd leicht zu schwer löslichen Benzalverbindungen kondensieren.

Während Bromacetyl-glycin-hydrazid-hydrobromid, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$, HBr , eine sehr beständige Verbindung darstellt, gelang es nicht, das entsprechende Jodderivat in ganz reinem Zustande zu erhalten, da es sich sehr leicht unter Abscheidung von Jod zersetzt. Beim Aufnehmen des rohen Jodacetyl-glycinhydrazidhydrojodids mit kaltem Wasser trat keine völlige Lösung ein; das Filtrat gab aber mit Benzaldehyd reines Jodacetyl-glycin-benzaldehydhydrazid, $\text{JCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5$. Der Rückstand erwies sich als ein Gemenge zweier Körper, die sich mit heißem Alkohol von einander trennen ließen. Der in Alkohol unlösliche Anteil war nur gering und zeigte einen sehr hohen Schmelzpunkt; diese Verbindung wurde zwar noch nicht näher untersucht, ist aber wahrscheinlich als das symmetrische, sekundäre Hydrazid des Jodacetyl-glycins, $\text{JCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{J}$, zu betrachten, das

¹⁾ L. Hussong: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester. Inaug.-Diss., Heidelberg. Druck von K. Rössler, 1904.

²⁾ Diese Berichte 43, 862 [1910]. ³⁾ Ebenda 863.

seine Entstehung der oxydierenden Wirkung des vorhandenen freien Jods auf das primäre Hydrazid¹⁾ verdankt.

Aus dem heißen, alkoholischen Filtrat schied sich beim Erkalten eine davon verschiedene Verbindung in Nadeln ab, die bei 147—148° schmolzen. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_6H_{12}O_2N_3J$; diese Zusammensetzung entspricht dem Eintritt einer Äthylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms in das Molekül des freien Jodacetyl-glycinhydrazids, $C_4H_8O_2N_3J$. Beim Kochen mit Wasser löste sich die Substanz langsam auf. Diese Lösung hinterließ, im Vakuum zur Trockne gebracht, einen weißen Rückstand, die bei 102—104° schmolz und in Wasser viel leichter löslich war, als die ursprüngliche Verbindung; beim Schütteln mit Benzaldehyd lieferte die wäßrige Lösung dasselbe Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, das nach dem Obigen auch aus dem rohen Jodhydrazid-hydrojodid erhalten wurde. Es geht somit beim Kochen mit Wasser die Äthylgruppe merkwürdigerweise wieder verloren; die vollständigen, sorgfältigen Analysen zwingen zu dieser Annahme. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff unter gleichen Bedingungen auf Diazoacetyl-glycin-amid, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NH_2$ ²⁾, wurde keine entsprechende Äthylverbindung, sondern nur das normal zusammengesetzte, gut krystallisierende Jodacetyl-glycin-amid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$, gewonnen. Danach scheint in obigem Körper vom Schmp. 147—148° die Äthylgruppe in den Hydrazinrest eingetreten zu sein; die Konstitution bedarf aber noch der näheren Untersuchung.

Durch Behandlung der konzentrierten, wäßrigen Lösung der halogenwasserstoffsäuren Salze der Halogenacetyl-glycinhydrazide mit Natriumnitrit erhielten wir die festen, in Äther löslichen Halogenacetyl-glycin-azide, die ersten Vertreter der Klasse der Halogenfettsäureazide, z. B.:



Chloracetyl-glycin-hydrazid-hydrochlorid



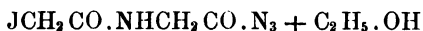
Chloracetyl-glycin-azid.

Diese Halogenazide zeigen alle charakteristischen Eigenschaften der Säureazide. Beim Erhitzen schmelzen sie zunächst und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Explosion. Mit Anilin entstehen in ätherischer Lösung schon in der Kälte die entsprechenden, gut krystallisierenden Anilide, z. B. Bromacetyl-glycinanilid, $BrCH_2CO$

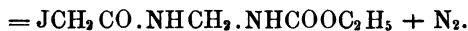
¹⁾ Vergl. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 281 [1894].

²⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 1384 [1906].

.NHCH₂CO.NHC₆H₅. Durch Kochen mit Alkohol werden unter Stickstoffentwicklung Urethane erhalten, z. B.:



Jodacetyl-glycin-azid



Jodacetyl-amidomethyl-urethan.

Diese Urethane lassen sich auch als Derivate des Methylendiamins, NH₂.CH₂.NH₂, betrachten, in dessen beide Amidogruppen je ein Halogenacetyl- und Carbäthoxylrest eingetreten sind. Sie krystallisieren aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die im Aussehen mit den aus Äther erhaltenen Krystallen der zugehörigen Azide große Ähnlichkeit haben.

Die Schmelzpunkte der im Folgenden näher beschriebenen Verbindungen zeigen einige bemerkenswerte Regelmäßigkeiten: Bei den halogenwasserstoffsäuren Salzen der Hydrazide und bei deren Benzalverbindungen, sowie bei den Aniliden fällt der Schmelzpunkt vom Chlor zum Jod; bei den Urethanen dagegen steigt er vom Chlor zum Jod.

Experimentelles.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.

1 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid¹⁾ wurde in 20 ccm Alkohol suspendiert und Salzsäuregas vorsichtig eingeleitet. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung wandelte sich das gelbe Diazohydrazid in eine weiße Substanz um. Diese wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g. Weißes, bei 172—174° schmelzendes Pulver, das in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich ist.

Der Chlorgehalt der Verbindung ließ merkwürdigerweise nicht auf die erwartete Zusammensetzung des Chloracetyl-glycyl-glycinhydrazid-chlorhydrats schließen. Vielleicht wird durch die Einwirkung der starken Salzsäure der Chloracetylrest teilweise abgespalten.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-hydrazid.

Chloracetyl-glycin-azid, ClCH₂CO.NHCH₂CO.N₃.

1 g salzsaures Chloracetyl-glycinhydrazid, aus dem Diazoacetyl-glycinhydrazid nach der Vorschrift von Curtius und Welde²⁾ dar-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 43, 871 [1910].

gestellt, wurde in 3 ccm Eiswasser gelöst, die wäßrige Lösung mit Äther überschichtet und stark gekühlt. Dann wurden 0.4 g Natriumnitrit in möglichst konzentrierter, wäßriger Lösung tropfenweise unter gleichzeitigem Schütteln zugegeben. Es entsteht sofort eine Trübung und etwas Gasentwicklung. Die ätherische Lösung wurde abgossen, von neuem Natriumnitrit (0.2 g) zugegeben, und noch zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zweimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Exsiccator verdampft. Mit zunehmender Konzentration scheidet sich das Azid in prachtvollen, weißen Blättchen aus. Ausbeute 0.6 g.

Zur Analyse wurde das Azid sehr vorsichtig mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt. Um Explosion zu vermeiden, wird das Schiffehen anfangs nur mit den erhitzten Kacheln erwärmt, bis die Hauptmenge des Stickstoffs entwichen ist.

0.0801 g Subst.: 22.9 ccm N (17°, 747 mm).

$C_4H_5O_2N_4Cl$ (176.5). Ber. N 31.73. Gef. N 32.46.

Chloracetyl-glycinazid krystallisiert aus Äther in prachtvollen, weißen, glänzenden Blättern, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Auf dem Spatel verpufft es in der Flamme. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung scheidet sich ein weißes, unlösliches Pulver aus, das bei 184—185° schmilzt und nicht näher untersucht wurde.

Chloracetyl-glycin-anilid, $ClCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

0.5 g reines Chloracetyl-glycinazid wurden in 30 ccm trockenem Äther aufgelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Anilin in 20 ccm Äther versetzt. Nach viertelstündigem Stehen in der Kälte beginnt das Anilid sich auszuscheiden in Form zentimeterlanger, weißer Nadeln, die fächerförmige Gruppen bilden. Nach einigen Stunden saugt man die Krystalle ab, wäscht mit Äther und trocknet an der Luft. Ausbeute 0.4 g.

0.0898 g Subst.: 9.3 ccm N (13°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ (226.5). Ber. N 12.36. Gef. N 12.15.

Schmp. 170—171°. In heißem Alkohol ist die Substanz leicht löslich und krystallisiert beim Abkühlen in weißen, filzigen Nadeln wieder aus. In Äther und Wasser ist sie fast unlöslich.

Chloracetyl-amidomethyl-urethan,

$ClCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_6H_5$.

2.5 g salzsaures Chloracetyl-glycinhydrazid wurden in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, stark gekühlt und mit 0.1 g Natriumnitrit in konzentrierter, wäßriger Lösung, wie oben angegeben, versetzt. Zu der getrockneten, ätherischen Lösung des Azids wurden 15 ccm absoluten Alkohols zugegeben und die Flüssigkeit am Rück-

flußkühler 20 Minuten gekocht. Das Kühlwasser wurde anfangs warm gehalten, so daß der Äther allmählich abdampfte und die alkoholische Lösung zurückblieb. Beim Erkalten krystallisierte das Urethan in weißen Blättern aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Erhalten 1.1 g.

0.1382 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1015 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1089 g Sbst.: 0.0805 g AgCl (nach Carius).

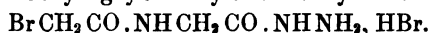
C₈H₁₁O₂N₂Cl (194.5). Ber. C 37.01, H 5.65, N 14.40, Cl 18.25.

Gef. » 36.31, » 5.39, » 15.90¹⁾, » 18.29.

Das Urethan krystallisiert aus heißem Alkohol beim Abkühlen in prachtvollen, seidenglänzenden Blättern vom Schmp. 149—150°. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-hydrazid.

Bromacetyl-glycin-hydrazid-hydrobromid,



3 g fein pulverisiertes Diazoacetyl-glycinhydrazid wurden in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter Kühlung mit Eiswasser Bromwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Das gelbe Hydrazid löste sich rasch auf unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung und völliger Entfärbung. Die saure, alkoholische Lösung schied beim Einengen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali unter schwacher Violettfärbung feste, krystallinische Krusten aus. Diese wurden abgetrennt, mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und schließlich mit reinem Äther gewaschen. Erhalten 5.4 g, entsprechend einer Ausbeute von 97 %.

Zur Analyse wurde die fein pulverisierte Substanz mehrere Tage über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum stehen gelassen.

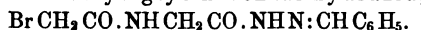
0.1554 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1216 g Sbst.: 0.1588 g AgBr (nach Carius).

C₄H₉O₂N₂Br₂ (291). Ber. N 14.43, Br 54.98.

Gef. » 14.08, » 55.57.

Das Salz bildet ein schweres, krystallinisches Pulver. In Wasser ist es äußerst leicht löslich und zerfließt bald in der Luft. Im Schmelzröhrchen beginnt es, sich bei 115° allmählich zu zersetzen unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

Bromacetyl-glycin-benzal-hydrazid,



Die wäßrige Lösung von 0.5 g des obigen Hydrobromids wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd (0.25 g) kräftig ge-

¹⁾ Die N-Bestimmungen lieferten bei den Urethanen immer zu hohe Zahlen.

schüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, weißer Niederschlag, der abgeseigt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet ward. Erhalten 0.4 g. Zur Reinigung wurde die Substanz mehrfach mit Äther ausgekocht.

0.1236 g Subst.: 15.2 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_3Br$ (298). Ber. N 14.09. Gef. N 14.22.

In Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes, scheinbar amorphes Pulver, welches nur schwer verbrennlich ist. Es schmilzt bei 187—190° unter Zersetzung.

Bromacetyl-glycin-azid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

1 g Bromacetyl-glycinhydrazid-hydrobromid wurde in 2 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, durch Eis und Kochsalz stark gekühlt und eine konzentrierte Lösung von 0.3 g Natriumnitrit unter kräftigem Schütteln zugetropft. Die Flüssigkeit trübt sich sofort ohne wesentliche Gasentwicklung.

Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther wurde das Azid aufgenommen, der Äther zweimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb das Azid in Form prachtvoller, weißer Blättchen. Erhalten 0.5 g, entsprechend einer Ausbeute von 66 % der Theorie.

Zur Verbrennung wurde das Azid mit viel feinem Kupferoxyd gemischt.
0.0904 g Subst.: 20.2 ccm N (15.5°, 743 mm).

$C_4H_5O_2N_4Br$ (221). Ber. N 25.34. Gef. N 25.39.

Bromacetyl-glycinazid krystallisiert aus Äther in farblosen, seiden-glänzenden Blättchen. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es; dann verpufft es.

Bromacetyl-glycin-anilid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

Eine Lösung von 0.5 g Bromacetyl-glycinazid in trockenem Äther wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (0.5 g) versetzt. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte schied sich aus der braunen Flüssigkeit das Anilid in kleinen, etwas bräunlich gefärbten Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert und mit Äther gut gewaschen. Erhalten 0.5 g.

0.1017 g Subst.: 9.3 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ (271). Ber. N 10.33. Gef. N 10.88.

Die Substanz krystallisiert aus Äther und Alkohol in kleinen, büschelförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 161—162°.

Bromacetyl-amidomethyl-urethan,

$BrCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5$.

2.5 g Bromacetyl-glycinhydrazid-hydrobromid wurden in der früher beschriebenen Weise mit 0.7 g Natriumnitrit in das Azid übergeführt

und die ätherische Lösung des letzteren nach dem Trocknen mit Chlorcalcium mit 10 ccm absolutem Alkohol gemischt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad bis zur Verjagung des Äthers vorsichtig erwärmt und die zurückbleibende alkoholische Lösung noch eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Schon in der Hitze fiel das Urethan als weißes, krystallinisches Pulver aus. Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge in schönen, weißen Blättern. Erhalten 1 g.

0.1239 g Sbst.: 13.2 ccm N (9°, 751 mm). — 0.1688 g Sbst.: 0.1338 g AgBr (nach Carius).

$C_6H_{11}O_2N_2Br$ (239). Ber. N 11.71, Br 33.48.

Gef. » 12.59¹⁾, » 33.73.

Aus heißem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen Blättern, die bei 154—155° schmelzen.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoacetyl-glycinhydrazid.

Jodacetyl-glycin-hydrazid-hydrojodid.

2 g fein pulverisiertes Diazoacetyl-glycinhydrazid wurden in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert, in Eiswasser gekühlt und Jodwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Das gelbe Diazohydrazid ging fast vollständig in Lösung unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung und starker Rotfärbung durch ausgeschiedenes Jod. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali zur Trockne eingedampft, wobei ein sehr schweres, durch Jod stark verunreinigtes Pulver hinterblieb. Es konnte von Jod durch Ausziehen mit Äther nicht vollständig befreit werden. Beim Übergießen mit Äther geht zwar Jod in Lösung, aber beim Wiederholen der Operation nimmt der Äther immer wieder neues Jod auf unter allmählicher Zersetzung des Salzes. In Wasser löste sich das mit Äther behandelte Hydrojodid nicht vollständig auf; es hinterblieb eine kleine Menge eines weißen, unlöslichen Pulvers, dessen Untersuchung weiter unten (S. 2465) beschrieben wird.

Das Hydrojodid wurde nicht analysiert, da es sich als unmöglich erwies, es in reinem Zustand zu erhalten.

Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid,



1.5 g rohes Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid wurden mit 50 ccm kaltem Wasser behandelt, von dem unlöslichen Rückstand abfiltriert,

¹⁾ Siehe Anmerkung auf S. 2462.

eine Lösung von 0.6 g Benzaldehyd in 100 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch kräftig geschüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, schwach gelb gefärbter Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Produkt mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und schließlich mit reinem Äther ausgekocht. Erhalten 1.2 g.

0.1462 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2J$ (345). Ber. N 12.18. Gef. N 12.07.

Fast weißes, scheinbar amorphes Pulver, das bei 177—179° schmilzt. In Wasser und in Äther ist es unlöslich. Durch Kochen mit heißem Alkohol wird es langsam unter Zersetzung aufgelöst.

Jodacetyl-glycin-azid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.N_2$.

4 g frisch bereitetes Hydrojodid wurden in wenig Wasser gelöst, die trübe, tiefbraune Flüssigkeit stark gekühlt, mit Äther überschichtet und mit 1 g Natriumnitrit in wäßriger Lösung versetzt. Die Lösung färbte sich durch das gebildete Jod noch tiefer braun, während sich gleichzeitig das Azid ausschied. Es wurde möglichst schnell mit Äther mehrfach ausgezogen, die tiefbraune ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein mit freiem Jod stark verunreinigter, krystallinischer Rückstand. Dieser wurde zur Entfernung des Jods im Vakuum über Ätzkali stehen gelassen und so das Azid in rein weißen Blättchen erhalten. Ausbeute 0.5 g. Auf dem Spatel schmilzt das Azid in der Flamme zunächst, dann verpufft es.

Jodacetyl-amidomethyl-urethan,

$JCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 0.5 g reinem Jodacetyl-glycinazid in 10 ccm trockenem Äther wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen fiel das gebildete Urethan in Form prachtvoller, weißer Blättchen aus. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Schmp. 171° unter Gasentwicklung. Erhalten 0.5 g.

0.1170 g Sbst.: 0.1052 g CO_2 , 0.0408 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 0.0925 g AgJ (nach Carius).

$C_8H_{11}O_2N_2J$ (286). Ber. C 25.17, H 3.85, J 44.40.

Gef. » 24.52, » 3.90, » 45.29.

Verbindung $C_6H_{12}O_2N_2J$ (Jodacetyl-glycin-äthyl-hydrazid?).

I. Versuch.

2 g rohes Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid wurden mit kaltem Wasser behandelt; dabei blieben 0.5 g ungelöst. Die ungelöste Sub-

stanz wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol blieben bei diesem Versuch nur Spuren einer hochschmelzenden Verbindung zurück (vergl. Versuch II); aus dem alkoholischen Filtrat schied sich die Substanz wieder aus in weißen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 147—148°.

II. Versuch.

Nach der Einwirkung von Natriumnitrit auf das rohe Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid und nach dem Ausziehen des gebildeten Azids mit Äther blieb in der wäßrigen Salzlösung ein weißes, schwer lösliches Pulver zurück. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 4 g Hydrojodid waren ungefähr 1 g dieser Substanz entstanden. In kochendem absolutem Alkohol löste sich die Substanz zum größten Teil auf. Der geringe Rückstand zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich unter Verkohlung von 200° an: Er wurde nicht näher untersucht. Aus dem heißen alkoholischen Filtrat krystallisierten beim Abkühlen weiße, mikroskopische Nadeln von Schmp. 147—148° aus. Diese waren völlig identisch mit dem bei Versuch I. erhaltenen Präparat.

Präparat aus Versuch I.

0.1234 g Sbst.: 0.1162 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 0.0843 g AgJ (nach Carius).

Präparat aus Versuch II.

0.1196 g Sbst.: 0.1145 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1208 g Sbst.: 15.4 ccm N (13°, 726 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.1166 g AgJ (nach Carius).

Berechnet für	Gefunden:	
	I.	II.
C ₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ J (285):		
C 25.27	25.68	26.11
H 4.21	3.94	4.23
N 14.73	—	14.55, 14.31
J 44.56	44.42	44.61

Dieses, wie wir gesehen haben, um ein C₇H₈ reichere Derivat des Jodacetyl-glycinhydrazids¹⁾ ist in warmem Alkohol leicht löslich, in kaltem dagegen schwer; in Äther ist es unlöslich. Von kaltem Wasser wird es sehr schwer benetzt; mit viel heißem Wasser kräftig geschüttelt, geht es allmählich in Lösung: Beim Abkühlen scheidet sich aber die Substanz dann nicht wieder aus; die klare wäßrige Lösung hinterließ nach dem Verdunsten im Vakuum einen Rückstand, welcher nunmehr bei 102—104° unter vollständiger Zer-

¹⁾ Vergl. den theoretischen Teil.

setzung schmolz und in Wasser bedeutend leichter löslich war als die ursprüngliche Substanz.

0.7 g des Körpers $C_6H_{12}O_2N_2J$ wurden durch kräftiges Schütteln mit 150 ccm kochendem Wasser in Lösung gebracht, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, weißer Niederschlag, der abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 0.7 g. Um die Substanz möglichst rein zu erhalten, wurde sie mehrfach mit Äther ausgekocht. Diese Benzalverbindung schmolz bei 177—180° unter Zersetzung und erwies sich mit dem vorher beschriebenen Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, $C_{11}H_{12}O_2N_2J$, als identisch.

0.1530 g Subst.: 0.2128 g CO_2 , 0.0506 g H_2O . — 0.1354 g Subst.: 14.6 ccm N (15°, 741 mm). — 0.1322 g Subst.: 0.0909 g AgJ (nach Carius).

$C_{11}H_{12}O_2N_2J$ (345). Ber. C 38.26, H 3.48, N 12.18, J 36.81.
Gef. » 37.93, » 3.70, » 12.24, » 37.17.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-amid.

Jodacetyl-glycin-amid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$.

1 g reines Diazoacetyl-glycinamid¹⁾ wurde in der 25-fachen Menge absoluten Alkohols suspendiert und Jodwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Unter Stickstoff-Entwicklung ging das gelbe Diazoamid zum größten Teil in Lösung, und die Flüssigkeit wurde gleichzeitig durch freies Jod stark gefärbt. Beim Eindampfen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali hinterblieb ein braunes, schweres Pulver, welches durch freies Jod verunreinigt war. Das letztere konnte hier durch wiederholtes Ausziehen mit Äther völlig entfernt werden. Der so von Jod befreite Rückstand löste sich beinahe vollständig in 50 ccm kochendem absolutem Alkohol auf; nach dem Abfiltrieren und Erkalten schieden sich schöne, glitzernde, weiße Nadeln und Blättchen ab. Erhalten 0.9 g umkrystallisiertes Produkt.

0.1135 g Subst.: 0.0854 g CO_2 , 0.0337 g H_2O . — 0.1992 g Subst.: 0.1915 g AgJ (nach Carius).

$C_4H_7O_2N_2J$ (242). Ber. C 19.83, H 2.89, J 52.48.
Gef. » 20.52, » 3.32, » 51.97.

Bei raschem Erhitzen schmilzt Jodacetyl-glycinamid bei 173—175°.

¹⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 1384 [1906].

